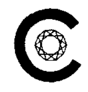
В.И. КОРНЕЕВ, В.В. ДАНИЛОВ

ЖИДКОЕ И РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО



Санкт-Петербург
Стройиздат СПб
1996

ББК 35.41
К 67
УДК 666.112.2

Корнеев В. И., Данилов В. В.

К 67 Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996.— 216 с.: ил.
ISBN 5-87897-27-9

Рассмотрены промышленные способы производства и основные области применения растворимого стекла, одного из важнейшнх продуктов силикатной промышленности, используемого для изготовлеиия жароупорных и кислотостойких материалов, в качестве защитно-декоративных покрытий, для антикоррозиоиной защиты. Изложены современные представления о фазовых соотношениях в силикатных водных и безводных системах, строении щелочных силикатных растворов, методе модифицирования и др.

Для инженерно-технических и научных работников.

ББК 35.41

Производственное издание

Корнеев Валентин **И**саакович
Данилов Владимир **В**ладимирович

РАСТВОРИМОЕ И ЖИДКОЕ СТЕКЛО

Зав. редакцией *Н. Н. Днепрова*
Редактор *И. И. Кудревич*
Художественный редактор *О. В. Сперанская*
Художник-оформитель *А. И. Янчиленко*
Технический редактор *Е. В. Полиектова*
Корректор *З. П. Смоленцева*

ИБ № 13

ЛР № 040658 от 12.11.93

Сдано в набор 21.12.95. Подписано в печать 17.05.96. Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 13,64. Усл. кр.-отт. 13,75. Тираж 1000 экз. Изд. № 13. Заказ № 23.

Стройиздат СПб. 199053, Санкт-Петербург, Биржевой пер., 1/10
ГППП-3. 191104, Санкт-Петербург, Литейный пр., 55

Телефоны для оптовых покупателей 213-35-16, 218-60-71

К $\frac{3306000000-013}{8 Ю4(03)-13}$ Без объявл.

ISBN 5-87897-27-9

ВВЕДЕНИЕ

Под растворимыми стеклами понимают твердые водорастворимые стекловидные силикаты натрия и калия. Получают растворимые стекла сплавлением кремнезема со щелочными компонентами (содой, поташом и др.) по технологии силикатных стекол. Растворимые стекла являются исходными материалами для производства некоторых видов жидкого стекла, хотя в отдельных случаях они могут применяться (обычно в тонкоизмельченном виде) самостоятельно.

Понятие «жидкое стекло» значительно более широкое и включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и главное — способа получения таких растворов. Так, кроме растворения в воде растворимых стекол, жидкое стекло получают растворением кремнезема в щелочах, а также растворением аморфных или кристаллических порошков гидратированных или безводных щелочных силикатов. Жидкие стекла могут быть калиевые, натриевые, литиевые, а также на основе четвертичного аммония. Область составов жидких стекол включает, наряду с высокощелочными системами, также и высококремнеземистые (полисиликатные растворы), переходящие по мере уменьшения щелочности в область стабилизированных кремнезолей.

Как растворимое, так и жидкое стекло являются крупнотоннажными продуктами неорганического синтеза и производятся во всех промышленно развитых странах мира. Интерес к этим техническим продуктам, значительно возросший в нашей стране в последние годы, определяется, наряду с их ценными свойствами, экологической чистотой производства и применения, негорючестью и нетоксичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья.

Однако, несмотря на широкое распространение в технике, большой объем производства и применения растворимых и жидких стекол, литература по этому вопросу ограниченна и в значительной степени устарела.

В настоящей монографии авторы пытаются восполнить существующий пробел в информации по вопросам, связанным с производством и применением растворимого и жидкого стекла. Так,

авторы приводят современные сведения о фазовых соотношениях в безводных и водных щелочных силикатных системах, о строении и свойствах щелочных силикатных растворов. Приведены новые данные о высокомодульных силикатных системах (полисиликатах), силикатах органических оснований, золях кремнезема. Эти сведения представляют собой теоретические основы производства растворимого и жидкого стекла и их применения. Приводятся примеры промышленного производства некоторых растворимых и жидких стекол и их технические характеристики. Применение этих продуктов столь разнообразно и относится к таким разноплановым отраслям промышленности, что рассмотрение их в рамках настоящей книги не представляется возможным. Поэтому авторы, сделав общий обзор применения жидких стекол, привели примеры их использования в наиболее ответственных и материалоемких отраслях — строительстве и машиностроении.

Глава 1

РАСТВОРИМОЕ И ЖИДКОЕ СТЕКЛО. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Растворимые стекла (растворимые силикаты натрия и калия) представляют собой вещества в стеклообразном состоянии, характеризующиеся определенным содержанием и соотношением оксидов — M_2O и SiO_2, где М — это Na и K, а мольное соотношение SiO_2/M_2O составляет 2,6—3,5 при содержании SiO_2 69—76 масс. % для натриевого стекла и 65—69 масс. % — для калиевого.

Жидкое стекло принято характеризовать: по виду щелочного катиона (натриевые, калиевые, литиевые, четвертичного аммония); по массовому или мольному соотношению в стекле SiO_2 и M_2O (где М — это K, Na, Li или четвертичный аммоний), причем мольное соотношение SiO_2/M_2O принято называть силикатным модулем жидкого стекла n; по абсолютному содержанию в жидком стекле SiO_2 и M_2O в масс. %; по содержанию примесных оксидов Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, SO_3 и др.; по плотности растворов жидкого стекла (г/см^3). Химический состав жидких стекол характеризуют по содержанию кремнезема и других оксидов, независимо от конкретной формы их существования в растворе. В некоторых странах в характеристику жидких стекол включают также значение вязкости растворов.

Натриевые жидкие стекла обычно выпускают в пределах значений силикатного модуля от 2,0 до 3,5 при плотности растворов от 1,3 до 1,6 г/см^3. Калиевые жидкие стекла характеризуются значениями силикатного модуля 2,8—4,0 при плотности 1,25—1,40 г/см^3.

Промышленностью нашей страны выпускаются в основном натриевые жидкие стекла, в меньших масштабах производятся калиевые жидкие стекла, а литиевые и жидкие стекла на основе четвертичного аммония выпускаются в виде отдельных опытных партий. Преимущественное производство натриевых жидких стекол по сравнению с калиевыми и тем более литиевыми стеклами и стеклами на основе четвертичного аммония объясняется большей доступ-

ностью сырья и дешевизной при приемлемом уровне некоторых технических свойств стекла, например величины адгезии к различным подложкам.

В соответствии с действующей нормативно-технической документацией в нашей стране выпускаются «стекло натриевое жидкое», «стекло калиевое жидкое», а также смешанные калиево-натриевые и натриево-калиевые жидкие стекла. Другие виды жидких стекол выпускаются по временным техническим условиям и стандартам предприятий. Производство жидкого стекла (растворение силикат-глыбы, растворение кремнезема в щелочах) рассредоточено по многочисленным предприятиям — потребителям жидкого стекла, относящимся к различным отраслям народного хозяйства.

Номенклатура промышленных (коммерческих) жидких стекол, выпускаемых за рубежом, например в США, отличается от отечественной бóльшим диапазоном составов и значений силикатного модуля, особенно в области низкомодульных жидких стекол с силикатным модулем ниже 2,40, а также существованием промышленного производства жидких стекол на основе четвертичного аммония, безводных и гидратированных порошков щелочных силикатов.

Жидкие стекла — растворы щелочных силикатов натрия и калия являются представителями более обширного класса водорастворимых силикатов и жидких стекол, выпускаемых в промышленных масштабах. К водорастворимым силикатам относятся кристаллические безводные силикаты натрия и калия, кристаллические и аморфные гидросиликаты натрия и калия в виде порошков и др. Аморфные порошки гидросиликатов щелочных металлов, выпускаемые за рубежом [1], характеризуются составами в пределах $SiO_2/M_2O=2$—3,5 при содержании связанной воды 15—20%. Такие порошки получают, как правило, распылительной сушкой концентрированных жидких стекол и высокотемпературной гидратацией стекловидных силикатов; порошки сыпучи, быстро растворяются в холодной и горячей воде. Кристаллические гидросиликаты промышленного производства относятся обычно к кристаллогидратам двузамещенного ортосиликата $Na_2H_2SiO_4$, содержащим чаще всего 4 или 8 молекул связанной воды. Этот гидросиликат называют также метасиликатом с формулами $Na_2O\cdot SiO_2\cdot 5H_2O$ и $Na_2O\cdot SiO_2\cdot 9H_2O$.

Перечисленные выше продукты — жидкие стекла, стекловидные силикаты, гидросиликаты в кристаллическом и аморфном состоянии — являются так называемыми низкомодульными силикатами с мольным соотношением $SiO_2/M_2O=1$—4. Необходимость улучшения некоторых свойств композиционных материалов на их основе, таких как водостойкость и термические свойства, привели к разработке «высокомодульных жидких стекол» — полисиликатов щелочных металлов. К полисиликатам относят [2] силикаты щелочных металлов (силикатный модуль от 4 до 25), представляющие собой переходную область составов от жидких стекол до кремнезолей, стабилизированных щелочью. Полисиликаты характеризуются широким диапазоном полимерности анионного состава и являются дисперсиями коллоидного кремнезема в водном растворе силикатов щелочных металлов. Синтез и практическое применение полисиликатов в качестве связующего позволили заполнить существовавший пробел в системе щелочных силикатных связующих, которые, таким образом, представлены тремя группами по мере уменьшения щелочности: растворимые (жидкие) стекла, полисиликаты, золи кремнезема.

Сравнительно новую область науки о водорастворимых силикатах, нашедшую в настоящее время значительный практический выход, составили силикаты органических оснований. Синтез этого класса соединений основан на способности кремнезема растворяться в области pH выше 11,5 в органических основаниях различной природы, прежде всего в четвертичных аммонийных основаниях. Четвертичные аммонийные основания — продукты замещения водорода в аммиаке органическими радикалами (NR_4^+— ион четвертичного аммония) — являются достаточно сильными основаниями для растворения в них кремнезема. Водорастворимые силикаты этого класса — силикаты четвертичного аммония — характеризуются общей формулой $[N(R_1, R_2, R_3, R_4)]_2O\cdot nSiO_2$, где R_1, R_2, R_3, R_4 — водородный ион, арил-, алкил- или алканолгруппы.

Растворы силикатов четвертичного аммония — это обычно высококремнеземные лиофильные стабильные дисперсные системы, в которых кремнезем присутствует как в коллоидных формах, так и формах, характерных для истинных растворов. Их производят часто в тех случаях, когда натриевые или калиевые аналоги таких систем оказываются недостаточно устойчивыми. Растворенный кремнезем в таких системах представляет собой олигомеры со степенью полимерности 10—25, размер частиц коллоидного кремнезема возрастает от 5 до 60 нм в зависимости от значения силикатного модуля системы в пределах 2—12. Наибольшее практическое применение нашли низшие алкил- и алканолпроизводные — силикат тетрабутиламмония, силикат тетраэтиламмония, силикат тетраэтаноламмония. Отсутствие в этой группе водорастворимых силикатов ионов щелочных металлов, а также возможность широкого варьирования составом органических оснований открыли новые области применения таких водорастворимых силикатов, отличные от традиционных.

Таким образом, группа жидких стекол — щелочных силикатных растворов весьма обширна. Входящие в эту группу силикатные системы классифицируют по следующим признакам.

По степени полимерности кремнезема (числу атомов кремния l, образующих систему силоксановых связей —Si—O—Si— в процессе полимеризации). При полимеризации кремнезема происходит возрастание его молекулярной массы (M), а при вы-

соких степенях полимеризации — увеличение размера (∅) частиц кремнезема. При определенной степени полимеризации l в щелочных силикатных системах появляется коллоидный кремнезем как в виде золя, так и в виде высокодисперсного гидратированного кремнезема:

мономеры ($l=1$) ⟶ низшие олигомеры ($l=1\div25$) ⟶ высшие олигомеры (поликремневые кислоты, $M<10^6$) ⟶ коллоидный кремнезем ($M>10^6$ или $\varnothing>5$ нм).

По химическому составу по мере возрастания щелочности, характеризующейся отношением SiO_2/M_2O мольн. (силикатным модулем системы n) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырем вышеприведенным формам кремнезема:

высокощелочные системы ($n<2$) ⟶ жидкие стекла ($n=2\div4$) ⟶ полисиликаты ($n=4\div25$) ⟶ золи ($n>25$).

По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований (наиболее распространены силикаты четвертичного аммония). Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп.

По содержанию воды в силикатных системах различают:

высоководные системы (легкоподвижные жидкости) ⟶ низководные системы (пасты) ⟶ порошки.

Таким образом, щелочные силикатные системы — жидкие стекла представлены широким диапазоном составов, характеризующихся разной щелочностью, различной природой катионов (включая органические), различным составом силикат-анионов от мономерных до высокополимерных, присутствием в системе коллоидного кремнезема различных форм, различным агрегатным состоянием связок от жидкостей до порошков. В этом многообразии систем традиционные и широко применяемые в промышленности натриевые и калиевые жидкие стекла представлены сравнительно узким диапазоном составов и являются по существу частным случаем жидких стекол. Жидкие стекла, как видно из приведенной классификации, характеризуются широким диапазоном составов, а следовательно, и свойств. Специфической особенностью таких систем является то, что при монотонном (непрерывном) изменении химического состава по мере уменьшения щелочности от высокощелочных систем до золей кремнезема, происходит изменение их свойств, связанное с принципиальными изменениями физико-химической природы растворов, в частности с появлением в системе высокополимерного кремнезема в коллоидной форме.

Практическое использование жидких стекол осуществляется по одному из трех направлений. Первое направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств — способности к самопроизвольному отвердеванию с образованием искусственного силикатного камня. Уникальной способностью жидкого стекла являются также его высокие адгезионные свойства к подложкам различной химической природы. В этих случаях жидкое стекло выступает в качестве химической связки для склеивания различных материалов, изготовления покрытий и производства композиционных материалов широкого назначения.

Второе направление предусматривает применение жидких стекол в качестве источника растворимого кремнезема, т. е. исходного сырьевого компонента для синтеза различных кремнеземсодержащих веществ — силикагеля, белой сажи, цеолитов, катализаторов, золя кремнезема и др.

Третья область относится к применению силикатов щелочных металлов в качестве химических компонентов в составе различных веществ. Это направление предусматривает использование жидкого стекла в синтетических моющих средствах, для отбелки и окраски тканей, при производстве бумаги.

Современные области применения жидких стекол в промышленности и строительстве обширны. Они охватывают машиностроение (связующие для литейных формовочных смесей и противопригарных красок), целлюлозно-бумажную промышленность (пропитка бумажной массы, склеивание), производство жароупорных материалов (растворы и бетоны), кислотоупорных материалов, катализаторов, цеолитов, силикагеля, белой сажи, синтетических моющих средств, производство электросварочных материалов (штучных сварочных электродов и керамических флюсов), силикатных лакокрасочных материалов, приготовление инъекционных составов для укрепления грунтов при строительстве и т. д.

Глава 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ РАСТВОРИМОГО СТЕКЛА

2.1. Безводные щелочные силикатные системы

Сведения о безводных кристаллических и стеклообразных щелочных силикатах и о фазовых соотношениях в соответствующих системах являются основой промышленного синтеза щелочных силикатных стекол (силикат-глыбы) и процесса их превращения в жидкие водные системы. Данные о безводных щелочных силикатах в кристаллическом и стеклообразном состоянии необходимы также для изучения продуктов твердения жидких (раст-

воримых) стекол в многочисленных объектах в разных отраслях техники и промышленности.

Как известно, в основе классификации силикатов лежит универсальный структурный элемент — кремнекислородный тетраэдр. Поскольку координационное число и степень окисления кремния у силикатов совпадают и равны четырем, sp^3-гибридизация орбиталей приводит к образованию правильного тетраэдра, к углам которого направлены все кремнекислородные связи находящегося в центре тетраэдра атома кремния. Образование силоксановой связи Si—O—Si создает основу сочленения тетраэдров. Классификация на этой основе представлена в табл. 1 [1].

Таблица 1. **Структурные типы силикатов**

Структура силикатов	Основная структурная единица	Анион	O/Si	Заряд иона на 1 атом Si
Островные силикаты	**Тетраэдр**	$[SiO_4]^{4-}$	**4**	**4**
Групповые силикаты	**Линейная группа тетраэдров**	$[Si_2O_7]^{6-}$ $[Si_3O_{10}]^{8-}$	**3—3,5**	**2—3**
Циклосиликаты	**Кольцо**	$[Si_3O_9]^{6-}$ $[Si_4O_{12}]^{8-}$ $[Si_6O_{18}]^{12-}$	**3**	**2**
Цепочечные силикаты	**Цепь**	$[SiO_3^{2-}]_\infty$	**3**	**2**
Ленточные силикаты	**Двойная цепь**	$[Si_4O_{11}^{6-}]_\infty$	**2,75**	**1,5**
Слоистые силикаты	**Слой**	$[Si_2O_5^{2-}]_\infty$	**2,5**	**1**
	Сдвоенное кольцо	$[Si_8O_{20}]^{8-}$ $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$	**2,5**	**1**
Каркасные силикаты	**Каркас**	$[SiO_2]_\infty$	**2**	**0**

Сложные силикатные системы удобно характеризовать с помощью параметра, называемого связностью (Q). Связность есть число силоксановых связей, приходящихся на 1 атом кремния. Эта величина доступна для анализа и статистически выражает как физико-химические, так и физико-механические свойства силикатной системы.

Островные силикаты образуют группу со связностью, равной нулю, обозначаемую Q и характерную тем, что в ней полностью отсутствуют силоксановые связи. Группа, где $Q=1$, в чистом виде представленная дисиликатами $[Si_2O_7]^{6-}$, имеет одну силоксановую связь на каждый кремнекислородный тетраэдр. Цепочечные силикаты и циклосиликаты входят в группу с $Q=2$, где присутствуют две силоксановые связи на один тетраэдр. Формально за образующую единицу в этой группе можно взять ион SiO_3^{2-}, который в литературе носит весьма распространенное название «метасиликатный ион» или просто метасиликат. Однако необходимо помнить, что такой структурной единицы, аналогичной CO_3^{2-}, NO_3^-, среди силикатов нет, так как кремний не способен образовывать с кислородом двойные связи. Это справедливо как для растворов, так и для кристаллических структур. Сдвоенные циклосиликаты и слоистые силикаты имеют связность, равную трем, и в них на каждый тетраэдр приходятся три силоксановые связи. Последнюю группу со связностью 4 образуют каркасные силикаты, в которых отсутствуют другие формы связей, кроме силоксановых. Естественно, что многие кристаллические природные и искусственные формы силикатов, аморфные и стеклообразные силикаты могут содержать кремнекислородные тетраэдры, принадлежащие к разным группам. Тогда силикат можно характеризовать долей тетраэдров, принадлежащих той или иной группе. Хотя такая характеристика силиката неоднозначна, она удобна при использовании некоторых методов анализа силикатов.

Исходя из круга рассматриваемых вопросов, следует выделить два раздела безводных щелочных силикатных систем, имеющих значение для производства и применения растворимого стекла, — это кристаллические щелочные силикаты и щелочные силикатные стекла. Из кристаллических щелочных силикатов практическое значение имеют бинарные системы — силикаты натрия, калия и лития как продукты фазовых взаимодействий в соответствующих бинарных системах $Na_2O—SiO_2$, $K_2O—SiO_2$ и $Li_2O—SiO_2$. Щелочные кристаллические силикаты со смешанными катионами неизвестны.

Кристаллические щелочные силикаты

Система $Na_2O—SiO_2$ — бинарная система, диаграмма состояния которой представлена на рис. 1. В соответствии с диаграммой $Na_2O—SiO_2$ [3] возможно образование следующих кристаллических соединений: $2Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot 2SiO_2$.

Для равновесной диаграммы состояния $Na_2O—SiO_2$ характерно, таким образом, образование трех соединений, из которых только одно — $2Na_2O \cdot SiO_2$ плавится инконгруэнтно (1118 °C). Другие силикаты образуют участки диаграммы простого эвтектического типа с эвтектиками, плавящимися при 1022, 846 и 793 °C. Для двух соединений этой системы — $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и SiO_2 характерен полиморфизм в области твердофазного взаимодействия ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) и в присутствии расплава (SiO_2). Наиболее низкая температура появления расплава в системе соответствует 793 °C. В высокощелочной области (при основности выше основности ортосиликата) эта диаграмма не изучена из-за трудностей исследования высокощелочных расплавов. Имеются сведения о существовании силиката $3Na_2O \cdot 2SiO_2$, а также высококремнеземистого силиката $Na_2O \cdot 3SiO_2$ или $3Na_2O \cdot 8SiO_2$ ($Na_6Si_8O_{19}$) [4]. Кристаллические соединения в системе $Na_2O—SiO_2$ имеют следующие характеристики [3, 5]:

$2Na_2O \cdot SiO_2$ (Na_4SiO_4) — ортосиликат натрия, $Na_2O=67{,}4\%$, $SiO_2=32{,}6\%$; плавится инконгруэнтно при 1118 °C. Высокотемпературная α-фаза предположительно моноклинной сингонии;

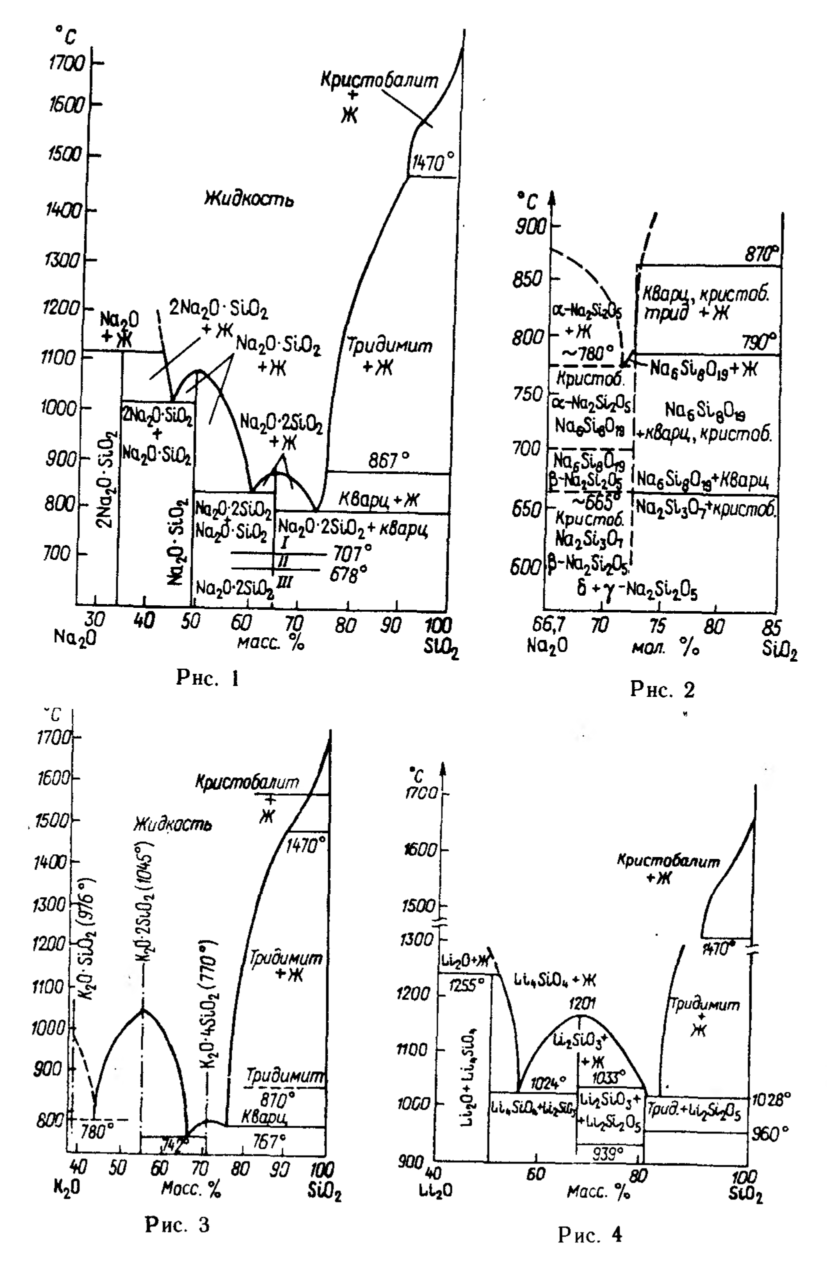


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $Na_2O—SiO_2$ (по Крачеку)

Рис. 2. Неравновесная фазовая диаграмма системы $Na_2Si_2O_5—SiO_2$

Рис. 3. Диаграмма состояния системы $K_2O—SiO_2$ (по Крачеку, Боуэну и Морею)

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $Li_2O—SiO_2$ (по Крачеку)

показатели светопреломления: $N_g=1{,}537$, $N_p=1{,}524$, $N_g—N_p=0{,}013$; при 960 °С переходит в низкотемпературную фазу с $N=1{,}536$ со слабым двупреломлением; $\varrho=2{,}58$ г/см^3;

$Na_2O \cdot SiO_2$ (Na_2SiO_3) — метасиликат натрия, $Na_2O=50{,}8\%$, $SiO_2=49{,}2\%$; плавится конгруэнтно при 1086 °С; ромбической сингонии; показатели светопреломления; $N_g=1{,}528$, $N_p=1{,}513$, $N_g—N_p=0{,}015$; $\varrho=2{,}61$ г/см^3, $d/n=3{,}04$; 2,41; 2,57;

$Na_2O \cdot 2SiO_2$ ($Na_2Si_2O_5$) — дисиликат натрия, $Na_2O=34{,}04\%$, $SiO_2=65{,}96\%$; плавится конгруэнтно при 874 °С; существует в нескольких кристаллических модификациях, из которых две: α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$ и β-$Na_2O \cdot 2SiO_2$ имеют стабильное поле существования в системе $Na_2O—SiO_2$. Температура α—β-перехода — 678 °С.

α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$ (высокотемпературная форма) относится к ромбической сингонии; $\varrho=2{,}47$ г/см^3; показатели светопреломления: $N_g=1{,}508$ и $N_p=1{,}497$, $N_g—N_p=0{,}011$.

β-$Na_2O \cdot 2SiO_2$ (низкотемпературная форма) относится к моноклинной сингонии; $\varrho=2{,}57$ г/см^3; показатели светопреломления: $N_g=1{,}515$, $N_p=1{,}500$, $N_g—N_p=0{,}015$.

Другие кристаллические модификации дисиликата натрия получены в присутствии водяных паров под давлением:

$Na_2O \cdot 3SiO_2$ ($3Na_2O \cdot 8SiO_2=Na_6Si_8O_{19}$) — высококремнеземистый силикат, является продуктом кристаллизации стекол в области составов $Na_2Si_2O_5—SiO_2$. Плавится инконгруэнтно при 808 °С; $\varrho=2{,}47$ г/см^3; показатель светопреломления $N=1{,}503$. Продукты кристаллизации стекол, составы которых находятся в высококремнеземистой области системы $Na_2Si_2O_5—SiO_2$, представлены, по данным [3], на рис. 2. Как видно из рисунка, дисиликат $Na_2Si_2O_5$ не существует в равновесии с модификациями SiO_2, а равновесными фазами являются $Na_6Si_8O_{19}$ при температуре выше 665 °С и $Na_2Si_3O_7$ при температуре ниже 665 °С;

$3Na_2O \cdot 2SiO_2$ ($Na_6Si_2O_7$); $Na_2O=60{,}8\%$; $SiO_2=89{,}2\%$; температура плавления 1122 °С; $\varrho=2{,}96$ г/см^3; предположительно ромбической сингонии, $N_g=1{,}529$, $N_p=1{,}524$, $N_g—N_p=0{,}005$.

Система $K_2O—SiO_2$ — бинарная система, диаграмма состояния которой представлена на рис. 3. В соответствии с диаграммой состояния возможно образование трех конгруэнтно плавящихся кристаллических соединений: $K_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot 2SiO_2$ и $K_2O \cdot 4SiO_2$:

$K_2O \cdot SiO_2$ и $K_2O \cdot 2SiO_2$ образуют эвтектику, содержащую 46% SiO_2 с температурой кристаллизации 767 °С. Дисиликат калия ($K_2O \cdot 2SiO_2$) и тетрасиликат ($K_2O \cdot 4SiO_2$) образуют эвтектику состава 67% SiO_2+33% K_2O с температурой кристаллизации 742 °С. Температура 742 °С является наиболее низкой температурой появления расплава в системе. Есть сведения о существовании $K_2O \cdot 3SiO_2$, что явилось основанием для изображения диаграммы состояния системы $K_2O—SiO_2$ с инконгруэнтно плавящимся при 800 °С дисиликатом калия. Имеются также данные о получении ортосиликата калия $2K_2O \cdot SiO_2$. Детальное исследование

высококремнеземистой области системы K_2O—SiO_2 сделало возможным предположение о кристаллизации из расплавов вместо кристобалита и тридимита соответствующих твердых растворов, содержащих небольшое количество (1—3%) ионов калия.

Кристаллические соединения в системе K_2O—SiO_2 имеют следующие характеристики:

$2K_2O \cdot SiO_2$ (K_4SiO_4) — ортосиликат калия, K_2O=75,8%; SiO_2=24,2%; температура плавления 913 °C. Получают сплавлением SiO_2 с избытком K_2CO_3.

$K_2O \cdot SiO_2$ (K_2SiO_3) — метасиликат калия, K_2O=61,0%, SiO_2=39,0%. Показатели светопреломления: N_g=1,528, N_p=1,520, двупреломление — 0,008. Получают сплавлением кремнезема и поташа в стехиометрическом соотношении при 1100° С. Гигроскопичен.

$K_2O \cdot 2SiO_2$ ($K_2Si_2O_5$) — дисиликат калия, K_2O=43,9%, SiO_2=56,1%. Показатели светопреломления: N_g=1,513, N_p=1,503, двупреломление N_g—N_p=0,010; ϱ=2,54 г/см^3. Температура плавления 1036 °C. Получают плавлением стехиометрических количеств кремнезема и поташа. У дисиликата калия обнаружены полиморфные переходы при 530—590 °C и при 240—250 °C, существование которых не вполне доказано. Кристаллы гигроскопичны.

$K_2O \cdot 4SiO_2$ ($K_2Si_4O_9$) — тетрасиликат калия, K_2O=28,1%, SiO_2=71,9%. Температура плавления 765 °C. Показатели светопреломления: N_g=1,482, N_p=1,477, двупреломление N_g—N_p=0,005; ϱ=2,335 г/см^3 (ниже плотности стекла соответствующего состава 2,384 г/см^3).

Система Li_2O—SiO_2 — система, диаграмма состояния которой (рис. 4) представляет собой диаграмму эвтектического типа без твердых растворов с двумя эвтектиками, плавящимися при 1024 °C (44,7% Li_2O и 55,3% SiO_2) и при 1028 °C (17,8% Li_2O и 82,2% SiO_2), и тремя химическими соединениями — орто-, мета- и дисиликатом лития [3, 6]. В системе обнаружена также метастабильная ликвация в области составов, примыкающей к кремнезему. Установлено существование следующих силикатов лития:

$2Li_2O \cdot SiO_2$ (Li_4SiO_4) — ортосиликат лития, Li_2O=50,0%, SiO_2=50,0%. Относится к ромбической сингонии. Показатели светопреломления: N_g=1,610, N_p=1,602, N_g—N_p=0,008. Температура плавления 1255 °C; ϱ=2,39 г/см^3; d/n=2,66; 3,97; 2,59.

$Li_2O \cdot SiO_2$ (Li_2SiO_3) — метасиликат лития, Li_2O=33,3%, SiO_2=66,7%. Известны две модификации [3]. Тетрагональная модификация с показателями светопреломления: N_g=1,611, N_p=1,591, N_g—N_p=0,020; ϱ=2,482 г/см^3. Другая модификация — псевдогексагональная (ромбическая). Температура плавления 1202 °C. Показатели светопреломления: N_g=1,67, N_p=1,65, N_g—N_p=0,02, d/n=4,70; 2,72; 1,57.

$Li_2O \cdot 2SiO_2$ ($Li_2Si_2O_5$) — дисиликат лития, Li_2O=20,0%, SiO_2=80,0%. Относится к ромбической сингонии. Показатели

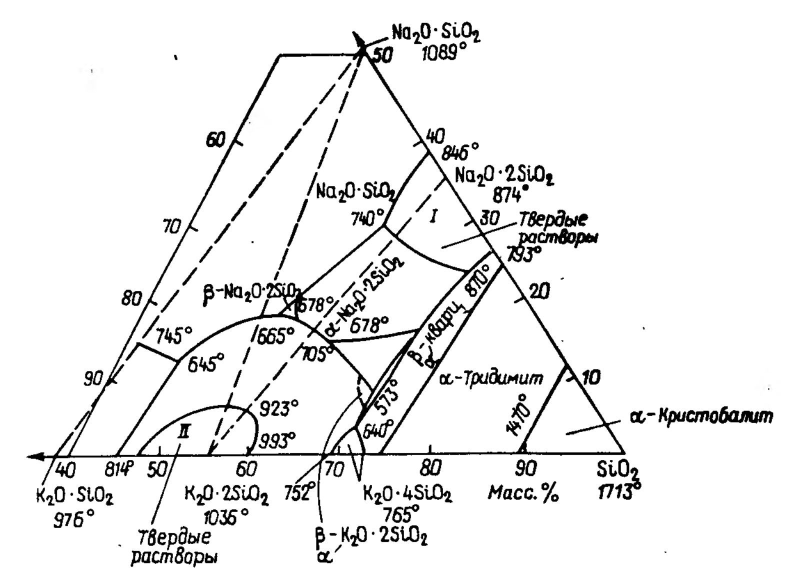


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $Na_2O \cdot SiO_2$—$K_2O \cdot SiO_2$—SiO_2 (по Крачеку)

светопреломления: N_g=1,558, N_p=1,547, N_g—N_p=0,011; ϱ=2,454 г/см^3. Температура плавления 1032 °C. Имеет низкотемпературную модификацию (температура перехода 936 °C), относящуюся к моноклинной сингонии; d/n=3,67; 3,75; 1,98.

Система Na_2O—K_2O—SiO_2 — система, относящаяся к области смешанных натриево-калиевых силикатов для составов с $SiO_2/K_2O > 1,0$, изучена в [7]. В соответствии с представленной тройной диаграммой состояния (рис. 5) в системе не обнаружено образования каких-либо тройных натриево-калиевых силикатов. Обнаружена небольшая взаимная растворимость дисиликата калия и дисиликата натрия — области *I* и *II*, прилегающие к точкам состава $K_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Эта взаимная растворимость не превышает 5—7% в пересчете на соответствующий силикат. Более поздних работ по смешанным натриево-калиевым системам не имеется.

2.2. Стеклообразные щелочные силикаты

Расплавы щелочных силикатов натрия и калия склонны к стеклообразованию. Границы стеклообразования в этих системах весьма обширны и составляют, по данным различных исследователей, для натриево-силикатной системы от 0 до 52% Na_2O, для калиево-силикатной системы от 0 до 54,5% K_2O, т. е. теоретически натриевая силикат-глыба существует при силикатном модуле $n > 0,9$, а калиевая — при модуле $n > 1,3$. Расчетный массовый,

Таблица 2. **Химический состав силикат-глыбы (расчетный)**

Модуль $\frac{SiO_2}{R_2O}$	K — силикат-глыба				Na — силикат-глыба			
	K_2O		SiO_2		Na_2O		SiO_2	
	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	мол. %	масс. %
1,0	50	61	50	39	50	50,7	50	49,8
1,5	40	51	60	49	40	40,8	60	59,2
2,0	33	44	67	56	33	34	67	66
2,2	31	41,6	69	58,4	31	32	69	68
2,4	29	39,5	71	60,5	29	30	71	70
2,5	28,6	38,5	71,4	61,5	28,6	29,2	71,4	70,8
2,6	27,8	37,6	72,2	62,4	27,8	28,4	72,2	71,6
2,7	27,0	36,7	73,0	63,3	27,0	27,7	73,0	72,3
2,8	26,3	35,9	73,7	64,1	26,3	27,0	73,7	73,0
2,9	25,6	35,0	74,4	65,0	25,6	26,3	74,4	73,7
3,0	25,0	34,3	75,0	65,7	25,0	25,6	75,0	74,4
3,1	24,4	33,6	75,6	66,4	24,4	25,0	76,6	75,0
3,2	23,8	32,9	76,2	67,1	23,8	24,4	76,2	75,6
3,3	23,2	32,2	76,8	67,8	23,2	23,8	76,8	76,2
3,4	22,7	31,5	77,3	68,5	22,7	23,3	77,3	76,7
3,5	22,2	30,9	77,8	69,1	22,2	22,8	77,8	77,2
3,75	21,0	29,5	79,0	70,5	21,0	21,6	79,0	78,4
4,0	20,0	28,1	80,0	71,9	20,0	20,5	80,0	79,5

мольный химический состав и значения модулей для калиевой и натриевой силикат-глыбы представлены в табл. 2.

Строение (структура) щелочных силикатных стекол трактуется в [8] исходя из разрыва структурной сетки кварцевого стекла щелочными катионами.

Основными свойствами силикатных расплавов и стекол, определяющими особенности технологии силикат-глыбы и ее применения для производства жидкого стекла, являются вязкость при различных температурах щелочных силикатных расплавов, их поверхностное натяжение, изменение химического состава силикатных расплавов при высоких температурах, а также такие свойства стекла (силикат-глыбы), как плотность, показатель светопреломления и кинетика растворения в воде. Приведенные ниже (в п. 2.2) свойства силикатных расплавов и стекол в основном являются значениями, полученными при обобщении данных работы [9].

Вязкость силикатного расплава — важнейшее технологическое свойство, обуславливающее скорость течения реакций стеклообразования, ход осветления стекломассы, способ выработки стекла. Знание температурной зависимости вязкости стекломассы необходимо для обеспечения режима варки и выработки стекломассы. Так, провар и осветление стекломассы осуществляют, как правило, при вязкости ≈ 10 Па·с, выработку — при $\approx 10^2$ Па·с. Изменение вязкости η натрий-силикатных расплавов при изменении силикатного модуля в пределах $n = 1-4$ (изотермы вязкости) приведено на рис. 6.

Для определения температурной зависимости вязкости стекол в системе Na_2O-SiO_2 выведена эмпирическая зависимость [10], выраженная уравнением $\lg \eta = A + {'\alpha}/T^2$, где A и $'\alpha$ — коэффициенты, зависящие от химического состава натриево-силикатного расплава (рис. 7, *а* и *б*). Изменение вязкости η от температуры стекла состава дисиликата натрия ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) рассчитано по данным [9] в широком интервале температур от 800 до 1360 °С (рис. 8). Изотермы вязкости силикатных расплавов в системе K_2O-SiO_2 приведены на рис. 9.

Температура размягчения натриевых силикатных стекол при увеличении модуля от 2,07 до 3,87 возрастает с 590 до 665 °С, а температура растекания — от 760 до 870 °С. Для калиевых силикатных стекол с модулем в пределах 3,3—3,9 температура размягчения составляет 690—740 °С, а температура растекания — 890—910 °С [11].

Поверхностное натяжение, его абсолютное значение, проявляется на различных стадиях технологического процесса варки стекла: на стадии стеклообразования, при осветлении стекломассы, на стадии ее выработки. Поверхностное натяжение σ промышленных стекол в зависимости от состава меняется в пределах 0,155—0,470 Н/м. Поверхностное натяжение мало зависит от температуры. Температурный коэффициент изменения поверхностного натяжения $\Delta\sigma/\Delta t$ для щелочно-силикатных стекол имеет отрицательное значение. При повышении температуры на 100 °С поверхностное натяжение щелочно-силикатных стекол снижается на 2—4% от первоначального [8].

Зависимость поверхностного натяжения σ (Н/м) от состава натриево-силикатного расплава, по данным А. А. Аппена [12], в интервале температур 1130—1270 °С приведена на рис. 10. Эта зависимость носит характер обратной пропорциональности во всем исследованном интервале составов. Изотермы изменения поверхностного натяжения силикатно-натриевого стекла при изменении значения силикатного модуля в пределах $n = 1-4$, по данным [13], приведены для двух значений температур расплава на рис. 11. Для этих изотерм характерно минимальное значение величины поверхностного натяжения в области силикатного модуля $n = 3$.

Изменение химического состава щелочно-силикатных расплавов при высоких температурах связано с преимущественным испарением (возгонкой) щелочных оксидов, в результате чего расплав переходит в область с более высоким содержанием кремнезема. Такое испарение щелочных оксидов зафиксировано для любых температур расплавов, однако оно приобретает большее значение при температурах расплава свыше 1200 °С, и особенно при увеличении щелочности (снижение модуля силикатного расплава). Калиевые щелочно-силикатные расплавы характеризуются большей потерей щелочи, чем соответствующие по составу натриевые. Зависимость потери щелочи от времени выдержки при 1400 °С и от силикатного модуля расплава дана на рис. 12 [13].

Рис. 6

Рис. 7

Рис. 8

Рис. 9

Рис. 10

Рис. 11

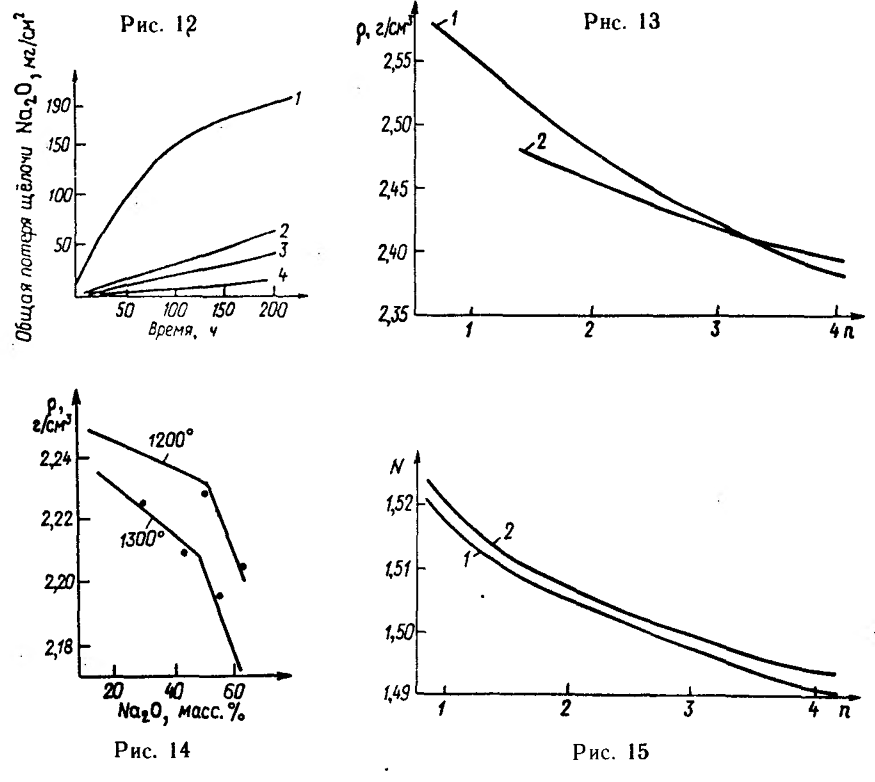


Рис. 12

Рис. 13

Рис. 14

Рис. 15

Рис. 6. Изотермы вязкости стекол системы Na_2O—SiO_2

Рис. 7. Зависимость коэффициентов *A* (*a*) и α′ (*б*) от состава стекол в системе Na_2O—SiO_2 [10]

Рис. 8. Вязкость η стандартного стекла состава $Na_2O \cdot 2SiO_2$

Рис. 9. Изотермы вязкости стекол системы K_2O—SiO_2

Рис. 10. Зависимость поверхностиого натяжения σ от состава натрнево-силнкатного расплава

Рис. 11. Изотермы измеиения поверхностного натяжения силикатно-натриевого стекла

Рис. 12. Зависимость общей потери щелочи от модуля расплава и времени выдержки

1—*n*=1,04; *2*—*n*=2,04; *3*—*n*=3,40; *4*—*n*=4,65

Рис. 13. Изменение плотности ϱ щелочно-силикатных стекол в зависнмости от значения силикатного модуля *n*

1 — натриевое стекло; *2* — калиевое стекло

Рис. 14. Зависимость плотности натриево-силикатных расплавов от состава при высоких температурах

Рис. 15. Изменение показателя светопреломления *N* натриево-силикатного (крнвая *1*) и калиево-силикатного стекла (кривая *2*) в зависимости от силикатного модуля *n*

Плотность щелочно-силикатных стекол (силикат-глыбы) увеличивается по мере повышения концентрации иона-модификатора Na^+, K^+ (уменьшения значения модуля силикат-глыбы). Это повышение плотности связано с заполнением полостей в пространственном каркасе SiO_2. Минимальная плотность характерна для кварцевого стекла (2,203 г/см^3). Значения плотности стекла при увеличении силикатного модуля n от 1 до 3 показаны на графике рис. 13, составленном по усредненным значениям, приведенным в [9] (при комнатной температуре). Плотность увеличивается от 2,203 для чистого кварцевого стекла до 2,566 для стекла, отвечающего составу метасиликата натрия ($n=1$), причем на кривой зависимости плотности от состава не обнаруживаются характерные точки, отвечающие образованию соединений по диаграмме состояния Na_2O-SiO_2. Однако на кривой зависимости удельного объема стекла от состава обнаруживается перегиб, соответствующий составу с модулем $n=2$ ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) и характеризующий определенное изменение структуры стекла в этой области. Для калиево-силикатных стекол аналогичный перегиб обнаруживается в области составов, соответствующих тетрасиликату калия.

Плотность натриево-силикатных расплавов при высоких температурах (1200 и 1300 °C) в зависимости от их состава приведена на рис. 14. Характерный перелом обеих приведенных изотерм плотности приходится на состав, соответствующий составу метасиликата натрия ($Na_2O \cdot SiO_2$).

Показатель светопреломления является важной физико-химической константой и определяется составом и строением стекла. Для стекол в бинарной системе M_2O-SiO_2 определение показателя светопреломления может служить вполне надежным способом установления фактического состава стекла. Определяют показатель светопреломления с помощью иммерсионных жидкостей (с известным N) на оптическом микроскопе. Для силикат-глыбы показатель светопреломления по мере повышения модуля (уменьшения щелочности) снижается в пределах значений, приведенных на рис. 15 (по данным [9]).

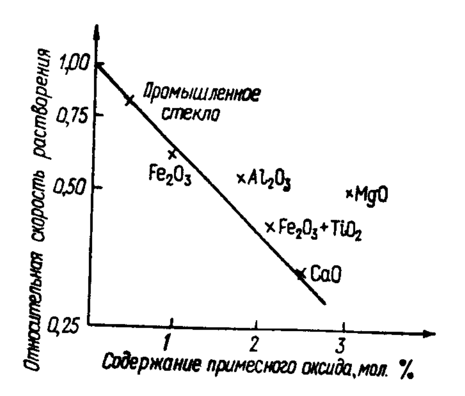


Рис. 16. Влияние примесных оксидов на относительную скорость растворения натриево-силикатного стекла (ордината — отношение скорости растворения к скорости растворения чистого стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$)

Водостойкость щелочных силикатных стекол — весьма условное понятие, поскольку конечной целью синтеза таких стекол являются не сами стекла, а продукты их растворения в воде — жидкие стекла, и их низкая водостойкость служит технологической гарантией полного растворения и образования доброкачественных щелочных силикатных растворов. Сведения о растворимости в щелочных силикатных системах приведены в п. 2.3 при рассмотрении соответствующих гидросиликатных систем. Основные факторы, влияющие на кинетику растворения щелочного силикатного стекла в воде, — это величина силикатного модуля и присутствие в стекле примесных ионов металлов.

При снижении силикатного модуля скорость растворения щелочного силикатного стекла увеличивается. Присутствие примесных оксидов снижает скорость растворения силикатного стекла. На рис. 16 приведено, по данным [13], относительное снижение скорости растворения натриево-силикатного стекла, содержащего примесные оксиды, по сравнению со скоростью растворения чистого стекла состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$.

2.3. Водные щелочные силикатные системы

В настоящем разделе рассматриваются фазовые равновесия в системах $M_2O-SiO_2-H_2O$, где M=Li, Na, K, причем основное внимание уделяется свойствам отдельных фаз и условиям их образования, так как, несмотря на химическое сходство катионов, фазовые диаграммы частных систем существенно различны.

Скорость достижения равновесия во всех рассматриваемых случаях сильно падает с понижением температуры, и поэтому высокотемпературные области (выше 100 °C) исследованы более полно, чем низкотемпературные. Системы с высоким содержанием кремнезема при комнатных температурах часто вообще не достигают равновесия и образуют множество метастабильных или термодинамически неравновесных состояний, многие из которых имеют практическую значимость. По этой причине высокомодульные системы рассматриваются здесь отдельно. Также выделены в самостоятельный раздел силикаты, производимые от органических оснований, ввиду их специфики, относительно недавнего исследования и использования.

Так как технологические характеристики жидкого стекла тесно связаны со строением и физико-химическими свойствами растворов силикатов, последние также составляют отдельный раздел.

Система $Na_2O-SiO_2-H_2O$. Эта хорошо изученная система отличается наибольшим разнообразием существующих кристаллических, аморфных и стеклообразных форм. Ее представители составляют основной объем производимых силикатов, а технология их производства насчитывает более полутора столетий. В основе многообразных кристаллических форм лежит ортокремневая

кислота Si(OH)$_4$, существующая в виде аморфного гидратированного кремнезема $SiO_2 \cdot mH_2O$. Известны ортосиликаты натрия всех степеней замещения этой четырехосновной кислоты. Все четыре ортосиликата натрия образуют множество кристаллогидратов, в состав которых входит до 8 молекул воды. Помимо двух варьируемых величин (степень замещения и количество кристаллизационной воды), кремнекислота может давать бесконечное множество поликремневых производных за счет образования силоксановых связей по суммарной реакции

$$\equiv Si-OH + H-OSi\equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O.$$

В гидротермальных условиях образования силикатов степень замещения водородов кремнекислоты ионами натрия в кристалле зависит от щелочности среды, которая определяется как силикатным модулем раствора, так и его концентрацией. Содержание воды в кристаллических гидросиликатах натрия обусловлено прежде всего температурой образования кристаллической фазы, а также концентрацией раствора, из которого образуется гидросиликат. Вода, сохраняющая химическую индивидуальность, встречается в структурах силикатов, образующихся в гидротермальных условиях при температуре ниже 160 °С [14]. Это главным образом молекулы воды, входящие в состав координационной сферы иона натрия или связанные водородной связью с кремнекислородными анионами. Как видно из рис. 17, в системе Na_2SiO_3—H_2O [15] с ростом температуры содержание воды в равновесной донной фазе быстро уменьшается, и при температуре выше 72 °С в равновесии с раствором находится безводный метасиликат натрия. Все указанные на рисунке кристаллогидраты соответствуют двузамещенным ортосиликатам натрия, например $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ тождествен $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Растворимость всех кристаллогидратов быстро растет с повышением температуры, а безводного метасиликата натрия — уменьшается. Это происходит потому, что реакция образования силоксановой связи имеет относительно большую энергию активации, и скорость образования полисиликатных ионов с увеличением температуры существенно возрастает, что уменьшает растворимость в системе. Безводный метасиликат относится к поли- или цепочечным силикатам, в отличие от гидратных форм.

Поскольку скорость образования силоксановых связей в сильнощелочных системах при температуре ниже 100 °С мала, достижение равновесия раствора с цепочечными кристаллическими силикатами затруднено, и получить безводный метасиликат натрия гидротермальным путем при температурах 70 -100 °С практически невозможно. Зато очень легко в этих условиях возникают пересыщенные метастабильные растворы с последующим переходом при испарении влаги в стекловидное состояние. Для образования более сложных равновесных полисиликатных кристалличе-

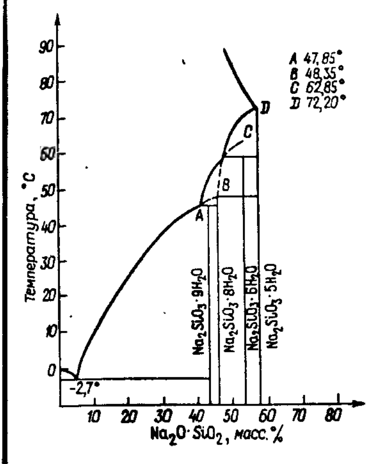


Рис. 17. Растворимость в системе Na_2SiO_3—H_2O при различных температурах

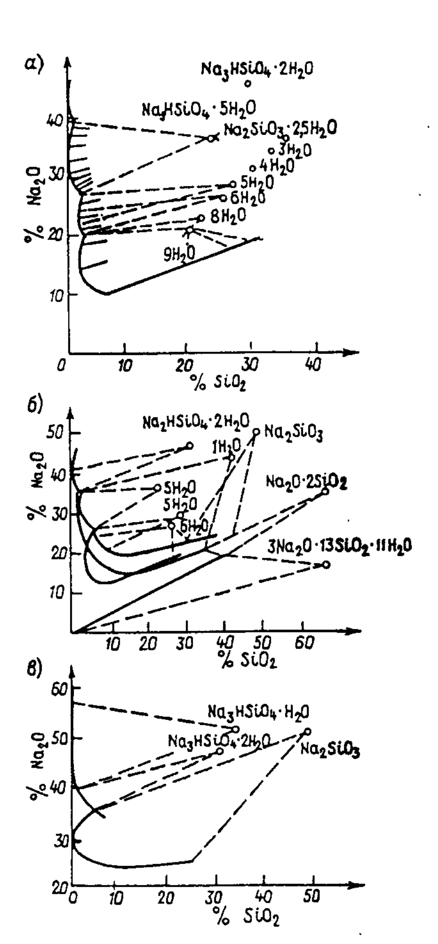


Рис. 18. Изотермы растворимости силикатов натрия в воде при различных температурах
а — 30 °С, *б* — 50 °С; *в* — 90 °С

ских структур нужны более высокие температуры, которые в присутствии воды требуют повышенного давления и достижимы в условиях автоклава. Изотермы растворимости для некоторых температур ниже 100 °С иллюстрируют приведенные соображения (рис. 18).

Наиболее обширную область существования при 30 °С имеет восьмиводный двузамещенный ортосиликат натрия $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$. Он относительно легко кристаллизуется из растворов при низких температурах (от 0 до 30 °С), может быть получен строго постоянного состава в очень чистом виде, так что используется как стандартное вещество. Как видно из рисунков, он кристаллизируется в довольно узкой области концентраций щелочи, но в широкой области концентраций по кремнезему. С понижением температуры до 10 °С область концентраций растворов, из которых кристаллизируется $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$, еще более возрастает. С увеличением концентрации SiO_2 в растворе сильно повышается

вязкость раствора, и достижение равновесия затрудняется. Легкость образования $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ обусловлена тем, что структурные элементы, из которых строится кристалл, имеются в растворе в достаточной концентрации. Это правильные октаэдры аквакомплексов иона натрия $[Na(H_2O)_6]^+$ и объединенные водородной связью с двумя молекулами воды кремнекислородные тетраэдры $[(HO)_2SiO_2(H_2O)_2]^2$ [14]. Катион и анион связывают только электростатическое взаимодействие и слабые водородные связи между молекулами воды, поэтому при низкой температуре (48 °С) кристаллическая структура разрушается и кристаллогидрат плавится в собственной воде. С увеличением концентрации щелочи (рис. 18, *а*) и возрастанием дефицита воды в координационную сферу атомов кислорода в кристалле, которая большей частью тетраэдрическая, все чаще входят одновременно кремний и натрий, т. е. появляется связь Na—O—Si и в гидратных оболочках соответственно уменьшается число молекул воды. Возникают узкие области существования кристаллогидратов с уменьшающимся числом молекул воды, а температура их плавления соответственно повышается. При дальнейшем возрастании концентрации щелочи в растворе увеличивается концентрация анионов $HOSiO_3^3$, кристаллизации двузамещенных ортосиликатов натрия с числом молекул кристаллизационной воды меньше четырех не происходит, а возникают кристаллы $Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$. Характерно, что при концентрации Na_2O выше 12—15 масс. % растворимость по кремнезему очень мала и падает с ростом щелочности (табл. 3). При более низких температурах это явление выражено еще резче. Точные данные по растворимости в системе $Na_2O—SiO_2—H_2O$ при различных температурах, приведенные в табл. 3, содержатся в справочнике [16].

В области температур 50—70 °С $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ и ряд других кристаллогидратов не выпадают в донную фазу, а образование безводных мета- или дисиликатов с силоксановыми связями кинетически затруднено. По этой причине при концентрации 15—30 масс. % Na_2O донную фазу составляют различные маловодные кристаллогидраты двузамещенного ортосиликата натрия, а выше ≈30 масс. % Na_2O — трехзамещенного ортосиликата натрия. Области их существования тесно накладываются одна на другую, и практически тот или иной кристаллогидрат можно получить,

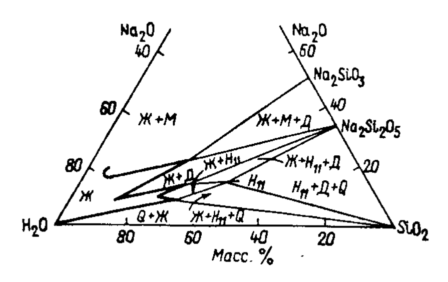


Рис. 19. Полибарические равновесные изотермы системы $Na_2O—SiO_2—H_2O$ при 200 °С [7]

Ж — раствор; *Q* — кварц; *М* — Na_2SiO_3; *Д* — дисиликат натрия $Na_2Si_2O_5$; H_{11} — $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 11H_2O$

Таблица 3. **Растворимость в системе $Na_2O—SiO_2—H_2O$ при 25 °С [16]**

Концентрация в водном растворе, %		Состав твердой фазы
Na_2O	SiO_2	
12,7	1,82	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$
18,2	1,42	—
19,5	1,45	—
19,7	1,33	—
21,1	1,50	—
22,2	1,47	—
22,9	1,64	—
24,9	1,88	—
26,5	2,14	—
27,9	2,59	—
28,8	2,49	$Na_2SiO_3 \cdot 6H_2O$
30,3	2,50	—
23,3	1,59	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$
24,6	1,51	—
26,2	1,39	—
27,3	1,54	—
32,4	2,43	—
27,8	0,76	$Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$
29,2	0,47	—
35,7	0,47	—

вводя в пересыщенный раствор соответствующие кристаллические затравки. При низкой (меньше 15% Na_2O) щелочности и высоком содержании кремнезема при этих температурах возможно образование кристаллов $3Na_2O \cdot 13SiO_2 \cdot 11H_2O$ весьма низкой плотности [7]. Получение чистых кристаллических форм в этом температурном диапазоне затруднено. При 90 °С равновесие с раствором осуществляют только Na_2SiO_3 и Na_3HSiO_4 с одной или двумя молекулами воды. Область высокомодульных растворов не определена.

В области температур 200—400 °С, помимо метасиликатов натрия, на фазовых диаграммах появляются более богатые кремнеземом кристаллические структуры (рис. 19). При этом возникают условия для развития полимеризационных процессов и в системах с высоким силикатным модулем образуются кристаллы со сложным анионным составом вплоть до кварца. К слоистым силикатам относятся так называемый дисиликат натрия $Na_2Si_2O_5$ и ряд гидратов трисиликата натрия $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$ (n=5, 6, 11). Дисиликат натрия, так же как и метасиликат натрия, характеризуется обратной зависимостью от температуры, т. е. его растворимость с ростом температуры падает, что находится в соответствии со знаком теплового эффекта реакции растворения:

$$Na_2SiO_{3кр} \rightleftarrows Na_2SiO_{3aq}.$$

По уравнению изобары реакции следует:

$$\frac{d\ln a_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ и } \Delta H < 0,$$

где a_s — активность метасиликата натрия в его насыщенном растворе; ΔH — дифференциальная теплота растворения (см. в табл. 5 термодинамические свойства гидросиликатов натрия).

При 80 °С растворимость велика и Na_2SiO_3 составляет около 60% массы раствора, а при 350 °С падает до десятых долей процента. Интересно, что при высоких температурах на полибарической фазовой диаграмме снова появляются гидратные формы, хотя при температуре 90 °С уже кристаллизовался безводный метасиликат натрия. Конечно, при высоких температурах молекулы воды, связанные только координационной связью с катионом или анионом, в кристаллогидратах донной фазы отсутствуют. С другой стороны, давление паров воды над раствором при температурах 200—300 °С велико, и в такой системе оказывается возможным существование гидратов силиката натрия с равновесным давлением водяного пара над ними не выше, чем над раствором. Некоторые наиболее известные гидросиликаты натрия, элементы их строения и ряд свойств сведены в табл. 4.

В табл. 4 прежде всего обращает на себя внимание зависимость температуры плавления от содержания воды в кристаллогидрате и резко отличающаяся температура плавления безводных форм. Если величину $RT_{пл}$ полагать мерой энергии, разрушающей кристалл, то легко заключить, что связи структурных элементов кристаллической решетки у кристаллогидратов в 2—3 раза меньше, чем у безводных систем: 320 R Дж/моль у наногидрата метасиликата натрия и 1360 R Дж/моль у безводного Na_2SiO_3. В этом проявляется влияние силоксановых связей, отсутствующих в ортосиликатах натрия. Отсюда — кинетическая легкость растворения в воде гидратированных силикатов натрия по сравнению с безводными, хотя растворение безводных форм — экзотермический процесс, а растворение гидратов — эндотермический (табл. 5).

Из представленных в табл. 4 гидросиликатов натрия наибольшее промышленное значение имеет $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$. Это легкорастворимый гидросиликат с модулем 1, не отягощенный лишними молекулами воды и имеющий достаточно высокую температуру плавления, что создает удобство при транспортировке. Его получают в результате застывания расплава, соответствующего по составу этому соединению, затем дробят и измельчают. В гораздо меньшем количестве производят $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ под названием девятиводный метасиликат натрия, а также двухводный силикат натрия $Na_3HSiO_3 \cdot 2H_2O$ с модулем 0,66. Первый кристаллизуется из соответствующих фазовой диаграмме растворов (см. рис. 18), лучше всего с модулем меньше единицы, при охлаждении

Таблица 4. **Строение и свойства гидросиликатов натрия**

Гидросиликат натрия	Структурная формула	t плавления, °С	Плотность, г/см³, (при температуре t)	Давление пара (25 °С), мм рт. ст	Показатель преломления		
					N_g	N_m	N_p
$3Na_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$Na_3HSiO_4 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—
$3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	$Na_6Si_2O_7 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	—	—
$3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$	$Na_3HSiO_4 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	—	—
	$Na_6Si_2O_7 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—	—	—
$3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 11H_2O$	$Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$	88	2,01 (20 °С)	7,3	1,524	1,510	1,504
$Na_2O \cdot SiO_2$	$[Na_2SiO_3]_\infty$	1089	2,614 (25 °С)	—	1,528	1,520	1,513
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$Na_2H_2SiO_4$	—	—	—	1,51	1,50	1,49
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$	$Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$	72,2	1,749 (20 °С)	≈10	1,467	1,454	1,447
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2H_2SiO_4 \cdot 5H_2O$	62,8	1,807 (20 °С)	≈11	1,485	1,473	1,465
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$	$Na_2H_2SiO_4 \cdot 7H_2O$	48,4	1,672 (20 °С)	≈9	1,465	1,463	1,457
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 9H_2O$	$Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$	47,8	1,646 (20 °С)	≈16	1,460	1,455	1,451
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$[Na_2Si_2O_5]_\infty$	874	2,496 (25 °С)	—	1,518	1,510	1,510
$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 5H_2O$	$Na_2Si_2O_3(OH)_3 \cdot H_2O$						
$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 11H_2O$	$NaSi_7O_{13}(OH)_3 \cdot 3H_2O$						
$Na_2O \cdot 13SiO_2 \cdot 11H_2O$	$NaSi_{11}O_{20.5}(OH) \cdot 3H_2O$	—	1,13	—	1,485	1,475	1,475

Таблица 5. Некоторые термодинамические свойства силикатов натрия [13]

Силикат натрия	Теплота плавления (25 °С), кДж/моль	Первая теплота растворения, кДж/моль	Теплота гидратации, кДж/моль
Na_2SiO_3	52,3	—28,1	—
$Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$	30,7	39,0	—68,0
$Na_2H_2SiO_4 \cdot 5H_2O$	—	48,0	—75,6
$Na_2H_2SiO_4 \cdot 7H_2O$	—	71,0	—100
$Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$	67,0	80,0	—108,7

до 15 °С или ниже. В присутствии посторонних электролитов достаточно высокой концентрации для кристаллизации необходима затравка в количестве примерно 1 кг на 1 м^3 [17]. Кристаллы других приведенных в табл. 4 кристаллогидратов ортосиликатов натрия также получают из соответствующих фазовой диаграмме пересыщенных растворов на кристаллических затравках.

Ортосиликат натрия (NaH_3SiO_4), имеющий модуль 2, можно получить из двузамещенных гидросиликатов натрия обработкой метиловым спиртом [14].

Термические превращения гидросиликатов натрия имеют следующие общие черты: 1) удаление воды происходит в широком диапазоне температур, вплоть до 300—350 °С; 2) процесс этот, как правило, многоступенчатый с промежуточными полуаморфными фазами; 3) удаление конституционной воды сопровождается анионной поликонденсацией, называемой обычно полимеризацией. Так, двузамещенные ортосиликаты при нагревании в конечном итоге превращаются в Na_2SiO_3 при $t \approx 120$ °С, однозамещенные ортосиликаты натрия полимеризуются до $Na_2Si_2O_5$ в диапазоне температур 100—300 °С. Трехзамещенные ортосиликаты вначале распадаются на две фазы Na_2SiO_3 и Na_2O, а выше 400 °С образуется бисиликат натрия $2Na_2SiO_3 + Na_2O \rightarrow Na_6Si_2O_7$.

Если нагреванию подвергаются кислые силикаты с конденсированными анионами, то конституционная вода теряется при высоких температурах, и процесс сопровождается длительной аморфизацией вещества [14].

Силикаты натрия традиционно относят к водорастворимым веществам, и их практическое применение большей частью связано именно с этим свойством. Сравнительно недавно сначала обнаружили в природе, а затем получили синтетически высококремнеземистые гидросиликаты натрия (три последние формулы в табл. 4), отличительным свойством которых является их практическая нерастворимость в воде при обычных температурах. Макатит $NaSi_2O_3(OH)_3 \cdot H_2O$ имеет слоистую структуру, а два другие: магадиит $NaSi_7O_{13}(OH)_3 \cdot 3H_2O$ и кениатит $NaSi_{11}O_{20,5}(OH) \cdot 3H_2O$ — относятся к цеолитам. Все они обладают хорошо выраженными ионообменными свойствами, и ионы натрия в них могут быть заме-

щены на другие катионы (H^+, Li^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}) без разрушения кристаллической решетки. Таким образом, при замене натрия на ион водорода можно получить кристаллогидраты кремневой кислоты. Это означает, что у перечисленных гидросиликатов имеется прочный кремнеземный каркас и открытая для диффузии катионов структура. Каркас строится из крупных полисиликатных анионов, которые образуются в растворе силикатов натрия при его слабом подкислении, и для получения и сшивания анионов требуется температура 200—400 °С. Эти соображения легли в основу технологии получения цеолитов: автоклав плюс кислые добавки. В области полисиликатных кристаллических систем возможны новые открытия, если будут найдены способы создания в растворе высокой концентрации полианионов заданного вида.

Высококремнеземистые кристаллические системы переменного состава были синтезированы Айлером [2], Ильиным [18]. Например, $Na_2O(4—5)\ SiO_2(30—60)\ H_2O$, $Na_2O(9—16)\ SiO_2(9—12)\ H_2O$ и $Na_2O \cdot 19SiO_2 \cdot 22H_2O$. Ильиным был также получен нерастворимый в воде силикат натрия состава $Na_2O \cdot 2,5SiO_2 \cdot H_2O$. В указанных работах кристаллы осаждали из растворов с меньшим силикатным модулем, чем модуль кристалла. Следовательно, образовавшиеся силикаты обладают некоторой устойчивостью в щелочных средах.

Помимо выделения кристаллических фаз, высокомодульные концентрированные системы способны к образованию аморфных стекловидных продуктов. Так, например, известно, что промышленные растворы силиката натрия ($n > 3$) полностью затвердевают при хранении в закрытой таре в течение нескольких лет.

Получить кристаллический гидратированный кремнезем путем ионного обмена можно не только из кристаллических полисиликатов, но даже из безводных кристаллических метадисиликатов. Например, из β-$Na_2Si_2O_5$ осторожным подкислением в растворе метилового спирта получают слоистую структуру гидратированного кремнезема формулы $(H_2Si_2O_5)_\infty$. Айлер приводит другие многочисленные примеры получения из различных силикатов кристаллического слоистого гидратированного кремнезема разного строения, но того же состава $(H_2Si_2O_5)^\infty$. Однако в отсутствии катионов водный кремнезем не кристаллизуется.

Таким образом, в системе $Na_2O—SiO_2—H_2O$ кристаллические гидросиликаты могут иметь модуль от 0,5 в ортосиликате натрия до бесконечно большой величины в практически чистых кристаллических формах гидратированного кремнезема. При этом высококремнеземистые формы часто имеют переменный состав.

Для рассматриваемой системы весьма характерны стеклообразные и аморфные образования. При высоком давлении пара безводные расплавы силикатов натрия хорошо поглощают воду без нарушения гомогенности системы. Содержание воды в расплаве может достигать 10 масс. % и выше в зависимости от давления паров. Присутствие воды в расплаве резко уменьшает его

вязкость. Затвердевают такие системы в стекловидные массы, при чем температура затвердевания падает иногда на несколько со градусов. Содержание воды можно увеличивать непрерывно варьируя температуру и давление, и соответственно с увеличение воды гомогенная система плавно изменяется после охлажде ния — от хрупких стекол с высокой твердостью через вязкие плас тичные массы к подвижным растворам. Естественно, в зависимо сти от силикатного модуля и содержания воды некоторые состоя ния оказываются неустойчивыми и проявляют склонность к крис таллизации или образованию коллоидных систем. С другой сто роны, многие кристаллогидраты при нагревании плавятся, боль шей частью инконгруэнтно, и при охлаждении вязких расплаво легко переохлаждаются, образуя стекла. Оптические, механи ческие, электрические свойства таких стекол могут меняться в широком диапазоне в зависимости от состава.

Стекловидные образования получаются также при высыхани растворов, выпаривании, причем условия проведения процесса могут существенно изменять свойства образующихся тверды продуктов. Насыщенные растворы силикатов натрия при комнат ных температурах и несколько выше характеризуются высоко вязкостью и склонностью к пересыщению. Пересыщенные рас творы без кристаллизации могут сохраняться длительное время Так, многим исследователям не удавалось получить при $t<120$ °С безводный метасиликат натрия из каких-либо растворов [13]

Таким образом, система $Na_2O—SiO_2—H_2O$ обнаруживает ис ключительное разнообразие возможных состояний, предоставля широкий выбор технологу при варьировании необходимых свойств Следует добавить, что при высокой температуре и давлени все компоненты рассматриваемой системы, так же как и други щелочных силикатов, довольно легко транспортируются чере газовую фазу с парами воды, что необходимо учитывать в соот ветствующих технологиях.

Система $K_2O—SiO_2—H_2O$. Фазовые равновесия этой системы во многом отличаются от натриевой, несмотря на то что двойные безводные системы близки между собой. Отличие определяется особенностями гидратации ионов калия. Как известно, по сравне нию с солями натрия соли калия редко образуют кристаллогид раты. При обычных температурах для рассматриваемой системы они вообще не характерны, и поэтому там, где в натриевой систем равновесной донной фазой является тот или иной кристаллогид рат, в калиевой системе равновесной фазой остается кремнезем В натриевой системе область существования безводных силикатов в равновесии с растворами начинается примерно от 80 °С, хотя он и труднодостижима из-за малой скорости образования силокса новых связей. В системе $K_2O—SiO_2—H_2O$ образование равновес ной донной фазы с силоксановыми связями между кремнекисло родными тетраэдрами начинается выше 200 °С. Ниже этой темпе ратуры равновесные с водными растворами силикаты калия вооб

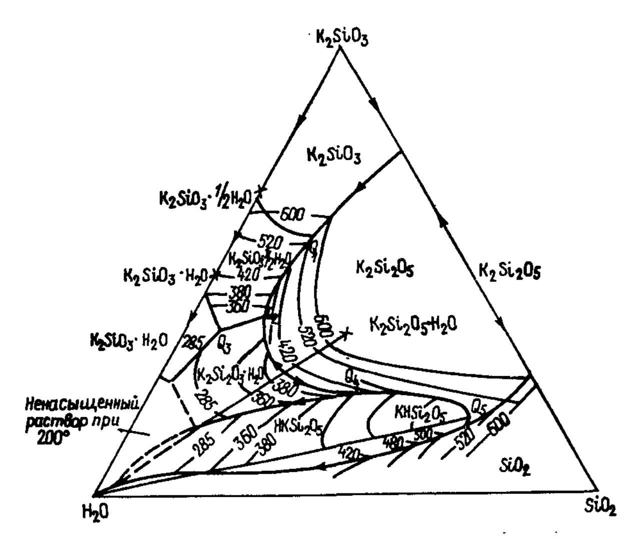


Рис. 20. Диаграмма фазового равновесия системы $K_2SiO_3—SiO_2—H_2O$ [15]

ще не существуют, они разлагаются водой с образованием аморфного кремнезема и раствора щелочи, концентрация кремнезема в котором отвечает насыщению.

На рис. 20 полибарические изотермы системы $SiO_2—K_2SiO_3—H_2O$ для температур от 200 до 600 °С обозначены тонкими линиями. Жирными линиями без чисел ограничены области существования тех или иных силикатов, находящихся на линии в равновесии друг с другом, а также с жидкой и газообразной фазой (Q — точки сосуществования трех кристаллических фаз). В системе $K_2SiO_3—H_2O$ при температуре 600 °С расплав почти не отличается по составу от кристаллической фазы $K_2SiO_3\cdot{}^1/_2H_2O$, но по мере охлаждения растворимость полугидрата сильно падает. Ниже температуры 380 °С донной фазой, находящейся в равновесии с раствором, будет моногидрат $K_2SiO_3\cdot H_2O$, который при температуре несколько ниже 200 °С не образует равновесий с растворами. При этой температуре линия равновесия фаз $K_2SiO_3\cdot H_2O$ и $K_2Si_2O_5\cdot H_2O$ пересекает сторону треугольника $H_2O\cdot K_2SiO_3$. С увеличением силикатного модуля (начиная примерно от 1,5) равновесной кристаллической фазой становится дисиликат калия. При температуре от 200 до 400 °С это моногидрат, при более высоких температурах — безводный $K_2Si_2O_5$. В области низких температур — менее 200 °С — дисиликат калия растворяется инконгруэнтно, т. е. по существу гидролизуется. Узкую область модулей, близкую к четырем, занимает тетрасиликат калия $K_2Si_4O_9\cdot H_2O$, или $KHSi_2O_5$. Сам тетрасиликат растворяется конгруэнтно практически от 515 °С (его температура плавления)

вплоть до 360 °С. Ниже этой температуры он разлагается с образованием аморфного кремнезема. При еще большем модуле системы равновесной донной фазой является кремнезем, а растворимость кремнезема очень сильно зависит от содержания K_2SiO_3 в системе и от температуры.

Для наглядности на рис. 21 представлено изменение давления пара и состава донной фазы в системе K_2SiO_3 –SiO_2.H_2O при движении вдоль по изотермам рис. 20.

Рассмотрим изотерму 360 °С начиная от двойной системы K_2SiO_3—H_2O, где при этой температуре в равновесии с раствором находится моногидрат $K_2SiO_3 \cdot H_2O$. При перемещении по этой изотерме вдоль кривой при модуле 1,04 наблюдается излом, отвечающий сосуществованию моногидрата и полугидрата с насыщенным раствором и паровой фазой. Затем до модуля 1,29 стабилен полугидрат, а в области 1,29—1,43 он сменяется дисиликатом калия. При еще больших модулях образуется гидрат дисиликата калия, стабильность которого сохраняется до модуля 2,27, а затем сменяется $KHSi_2O_5$. Последний устойчив до модуля 3,3, после чего силикат калия полностью гидролизуется, и дальше стабильна только кремнекислота. Давление пара над $KHSi_2O_5$ при прибли-

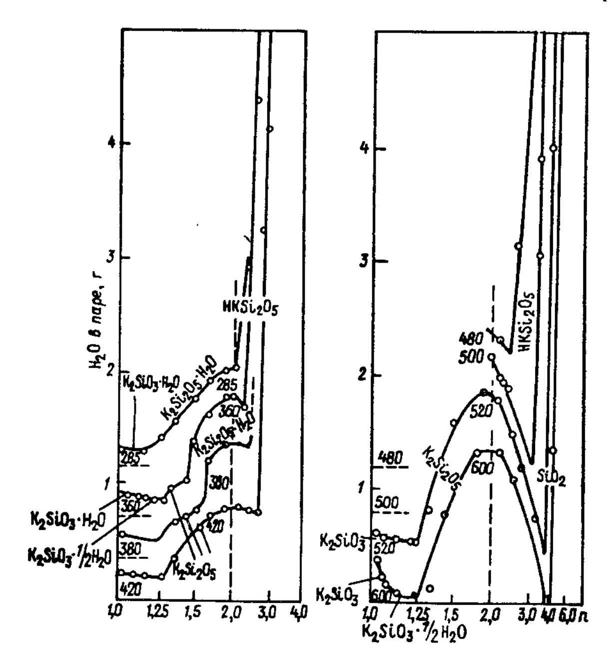


Рис. 21. Полибарические изотермы системы K_2O -SiO_2—H_2O в координатах: давление насыщенного пара — силикатный модуль [15]
Давление пара (ось ординат) выражено через пропорциональную ему величину — число граммов воды в паровой фазе системы

Таблица 6. Растворимость геля кремнекислоты в растворах щелочей при различных температурах

Мг SiO_2 на 100 мл раствора щелочи

t, °С	25	40	60
0,1 М KOH	150	258	300
0,1 М NaOH	223,3	276,4	295

Мг SiO_2 на 100 мл раствора щелочи при 40 °С

Концентрация щелочи, моль/дм³	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
KOH	258	1750	3174	5164	6166
NaOH	276	1475	2532	4335	5873

жении к области его сосуществования с кремнекислотой резко растет.

При понижении температуры фактором, определяющим стабильность фаз, будет усиливающийся гидролиз. Так, при 285 °С инвариантная точка, отвечающая сосуществованию моногидратов мета- и дисиликатов, отвечает модуль 1,13. При 200 °С она смещается до модуля 1,04, и стóит лишь незначительно снизить температуру, как этот модуль, отвечающий инвариантности, станет ниже 1,0, и метасиликат не может уже существовать в равновесии с раствором. Точно так же инвариантная точка равновесия $K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$ и $KHSi_2O_5$ с раствором при понижении температуры смещается в сторону низких модулей, при 200 °С она отвечает модулю 1,66. Это означает, что при температурах ниже 200 °С моногидрат дисиликата при растворении станет разлагаться.

В области температур до 100 °С были предприняты специальные усилия, чтобы достичь равновесия путем растворения тех или иных силикатов калия или определить хотя бы их метастабильную растворимость. Было установлено, что дисиликат калия растворяется в воде очень легко, а $KHSi_2O_5$ ведет себя как малорастворимое вещество. Сами растворяющиеся кристаллические фазы разлагаются водой с различной скоростью, и метастабильных состояний, относящихся к растворимости какой-либо метастабильной фазы, не удалось зафиксировать. Наиболее устойчивый при обычных температурах $KHSi_2O_5$ нестабилен в водном растворе и постепенно превращается в аморфный осадок геля кремнекислоты, а жидкая фаза представляет собой разбавленный раствор, содержащий щелочь и кремнезем. Таким образом, концентрация насыщенного раствора в системе K_2O—SiO_2—H_2O при обычных температурах определяется растворимостью кремнезема в растворе щелочи. Данные по растворимости кремнезема в виде геля кремнеземкислоты в водных растворах KOH и NaOH приведены в табл. 6. Они относятся к способу насыщения, использованному авторами [19], и даются здесь как ориентировочные.

Т а б л и ц а 7. **Характеристика силикатов калия**

Соединение	Формула силиката	N_g	N_m	N_p	Плотность, г/см^3	t плавления, °С	Примечание
							В водных средах устойчив при температурах:
$K_2O \cdot SiO_2 \cdot {}^1/_2H_2O$	$K_2SiO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$	—	$N_{ср} = 1{,}500$		—	—	380—620 °С
$K_2O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	$K_2SiO_3 \cdot H_2O$	—	$N_{ср} \approx 1{,}500$		—	—	200—380 °С
$K_2O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	$(KHSiO_3)_4$	—	$N_{ср} \approx 1{,}500$		2,5	—	200—410 °С
$K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	$(KHSi_2O_5)_\infty$	1,535	1,501	1,495	2,417	515	Плавится конгруэнтно
$K_2O \cdot SiO_2$	$(K_2SiO_3)_\infty$	1,528	—	1,520	—	976	То же
$K_2O \cdot 2SiO_2$	$(K_2Si_2O_5)_\infty$	1,583	1,513	1,503	2,456	1045	»
$K_2O \cdot 4SiO_2$	—	1,482	—	1,477	2,335	765	»

Строение и свойства некоторых силикатов калия даны в табл. 7. Безводные мета- и дисиликаты калия являются, по данным [1], соответственно цепочечными и слоистыми структурами с высокими температурами плавления. Безводный тетрасиликат представляет собой кольца из четырех кремнекислородных тетраэдров, которые соединены силоксановыми связями. Плотность этого соединения аномально низка, она меньше, чем плотность стекла того же состава. Существенно ниже для него также температура плавления. Гидраты силикатов калия представляют, по существу, кислые соли сложных конденсированных анионов. Так, моногидрат дисиликата калия — это по своему строению кислый циклотетрасиликат $(KHSiO_3)_4$, в котором соединение колец, находящихся в двух параллельных плоскостях, осуществляется водородными связями [14]. Моногидрат тетрасиликата $K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ представляет собой кислый слоистый силикат калия, из которого можно осторожным подкислением получить кремнекислоту структуры $(H_2Si_2O_5)_\infty$ [2]. Оба кислых силиката могут быть получены гидролизом в метиловом спирте безводных структур K_2SiO_3 и $K_2Si_2O_5$ при 200 °С, только для получения $(KHSiO_3)_4$ необходимо добавление КОН в метиловый спирт. Образование кристаллов кислых силикатов калия происходит в течение нескольких суток.

Силикаты калия, как и натриевые силикаты, способны к стеклообразованию в безводном и гидратированном состоянии. Безводные стекла могут быть гидратированы в той или иной степени без утраты стеклообразного состояния. Высокие степени гидратации характеризуются нарастанием пластичности и переходом в вязкие массы. С другой стороны, удаление влаги из растворов также позволяет получить стекловидные тела. По сравнению с натриевой системой, в соответственных состояниях стекла системы $K_2O—SiO_2—H_2O$ характеризуются бóльшей вязкостью и гигроскопичностью. Для калиевых стекол характерна также более высокая скорость растворения в воде.

Гидросиликаты со смешанными катионами К и Na подробно не исследованы. В системе $K_2SiO_3—Na_2SiO_3—H_2O$ кристаллизуется только силикат натрия. В четверной системе Na_2SiO_3 — K_2SiO_3—КОН—H_2O при комнатной температуре кристаллизацией из раствора были получены $3Na_2SiO_3 \cdot K_2SiO_3 \cdot 21H_2O$ и $Na_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3 \cdot 17H_2O$ [17]. Смешанные калиево-натриевые силикатные стекла, в том числе гидратированные, могут быть получены практически с любым соотношением катионов. Иногда частичное замещение катионов оказывается полезным для модифицирования технологических свойств при конкретном использовании жидких стекол.

Система $Li_2O—SiO_2—H_2O$. В данной системе кристаллических гидросиликатов лития не обнаружено. Известные кристаллические формы безводных силикатов лития Li_4SiO_4 и Li_2SiO_3 не растворяются в воде, а разлагаются водой с образованием гидратированного кремнезема. Ортосиликат лития, не растворяясь в хо-

лодной воде, разлагается в кипящей. Метасиликат лития еще более стоек по отношению к воде и очень медленно разлагается ею [56]. Термодинамических равновесных состояний между безводными силикатами лития и водой при температурах ниже 100 °С не обнаружено, и о растворимости как о равновесной концентрации силикатов лития говорить не приходится. В этом отношении рассматриваемая система ведет себя подобно системе $K_2O-SiO_2-H_2O$. Однако от последней силикат лития отличается большей водостойкостью.

При исследовании стеклообразных силикатов лития в качестве материалов одним из характерных изучаемых свойств является химическая устойчивость по отношению к воде и кислотам [6, 9].

Низкомодульные стекла ($n<1$) по результатам этих работ мало чем отличаются от кристаллических форм силикатов лития и постепенно разлагаются водой полностью. Для более высокомодульных стекол характерны процессы выщелачивания, переходящие с возрастанием силикатного модуля в поверхностный ионный обмен. Это свойство высокомодульных силикатов лития на поверхности обмениваться ионами с раствором позволяет использовать их в качестве ионообменных электродов. Полагают, что ионный обмен является первой стадией взаимодействия с водой силикатов лития любых модулей:

$$Li^+_{(стекло)}+H_2O \rightleftarrows H^+_{(стекло)}+LiOH_{aq}.$$

Эта реакция при низких модулях стекла полностью смещена вправо, а при высоких модулях образует на поверхности электрохимическое равновесие ионного обмена. В кислых средах аналогичная реакция практически необратима:

$$Li^+_{(стекло)}+H_3O^+ \rightarrow H^+_{(стекло)}+Li^+_{aq}.$$

По данным [6], при обработке стекла состава $Li_2O\cdot 4SiO_2$ раствором 0,1 н HCl в течение 6 ч разрушается слой стекла толщиной 0,3 мкм. Для такого же стекла с модулем 2 при тех же условиях скорость выщелачивания возрастает в 4 раза. Введение в стекло небольших количеств Al_2O_3 увеличивает водостойкость.

Ион лития имеет по сравнению с другими ионами щелочных металлов малый радиус. Поэтому поляризующее действие Li^+ очень велико, в то время как сам он поляризуется мало. В безводных средах для силикатов лития характерна связь Li—O—Si, обладающая высокой степенью ковалентности и по этой причине слабо поддающаяся воздействию дипольных молекул воды. Координационное число лития по кислороду обычно равно четырем, и реакция ионного обмена при взаимодействии с водой может являться лимитирующей стадией.

С другой стороны, в водных средах в силу того же поляризующего действия ион лития сильно гидратирован и, помимо первой координационной сферы из четырех молекул, он прочно удерживает вторую гидратную оболочку, поэтому гидродинамический радиус иона лития в растворах наибольший по сравнению с радиусами ионов всех щелочных металлов. Энергия гидратации иона лития также наибольшая. Поэтому затруднен переход от гидратированных ионов лития в растворе к связям Li—O—Si в кристалле, и наоборот. В этом состоит основная особенность системы $Li_2O-SiO_2-H_2O$. Как известно, практически невозможно растворением безводных силикатов лития, кроме ортоформы, получить жидкое стекло в технологически приемлемой концентрации. Но и безводные силикаты лития из его водных растворов также не кристаллизуются при обычных температурах. По этой же причине растворением активных форм кремнезема в литиевых щелочах получают стабильные растворы, содержащие 10 20% SiO_2 и даже больше. Растворение в автоклаве при температурах 150—250 °С позволяет существенно ускорить процесс и использовать менее активные формы кремнезема. Однако при повышенных температурах в автоклаве модуль раствора оказывается не выше 2 –2,5. Образовавшийся в автоклаве высокомодульный осадок, если кремнезема было взято больше, способен медленно растворяться в образовавшемся растворе при охлаждении, повышая его модуль. Известно также, что концентрированные растворы силиката лития при нагревании выше 80 °С выделяют белый аморфный осадок, который растворяется при охлаждении раствора, восстанавливая прозрачность. Состав осадка не соответствует определенному соединению, хотя некоторые исследователи полагают, что он содержит аморфный моногидрат метасиликата лития. Так или иначе, образование осадка свидетельствует, что при повышении температуры оказывается возможным ионам лития в некоторой степени дегидратироваться и перейти к связям Li—O—Si.

Образование связей Li—O—Si происходит не только при повышении температуры, но и при увеличении концентрации электролита, когда появляется дефицит воды и ее начинает не хватать для образования законченных гидратных оболочек. Так, например, скорость растворения кремнезема в растворах LiOH возрастает с увеличением концентрации щелочи до 2,5 н, а затем начинает падать. Понижение скорости растворения кремнезема имеет место при добавлении гидроокиси лития к концентрированным растворам натриевой или калиевой щелочи. В обоих случаях поверхность растворения кремнезема, вероятно, частично блокируется группировками Si—O—Li.

Одна из отличительных особенностей литиевых жидких стекол заключается в том, что они устойчивы по отношению к гелеобразованию, коагуляции, кристаллизации в широком диапазоне модулей и концентраций. Используя силикагели или золи в качестве источника кремнезема при растворении в литиевой щелочи, можно получить жидкие стекла в области полисиликатов с модулями от 4 до 25. Непременным условием при этом является отсутствие других катионов.

Растворы полисиликатов при очень высокой концентрации студнеобразны, однако при старении на холоде разжижаются.

Литиевая щелочь применяется также для стабилизации кремнезолей различной дисперсности. При этом образуются системы с высокими модулями, отличающиеся по свойствам от золей, стабилизированных иными щелочами. В частности, устойчивость таких золей сохраняется при частичном замещении воды органическими растворителями. Гидроокись лития может быть использована также для модифицирования свойств растворов силикатов натрия или калия, или материалов на их основе.

Пленка, образующаяся после сушки литиевого жидкого стекла, отличается повышенной водостойкостью по сравнению с жидкими стеклами на иной основе. Недостаток воды, возникающий при высыхании, способствует образованию связей Li—O—Si. Увеличение температуры сушки значительно повышает водостойкость.

Полисиликаты лития используются наиболее широко в качестве связующего для антикоррозионных покрытий на основе цинка. Такие покрытия обладают высокой устойчивостью в морской воде, в различных грунтовых водах. Существует много вариантов цинковых антикоррозионных покрытий с использованием силикатов или полисиликатов лития, отличающихся различными добавками, модифицирующими то или иное свойство покрытия. Например, тонкие пленки силикатов лития служат для защиты оптических стекол.

Водостойкость красок на основе силикатов лития сохраняется и при использовании других наполнителей. Она обеспечивается не только образованием связей Li—O—Si, но и возможностью существенно повысить содержание кремнезема в связующем за счет увеличения модуля жидкого стекла. Широкому применению литиевых жидких стекол препятствует высокая цена лития и его соединений.

2.4. Водные растворы щелочных силикатов

В общем случае содержание воды в щелочных силикатах может изменяться от нуля до 100% без потери гомогенности. Это обусловлено очень высокой склонностью их к метастабильным состояниям. При изменении содержания воды состояние системы меняется в диапазоне от хрупких стекол до чистой воды. Для низкомодульных систем (меньше единицы) такие плавные изменения менее характерны: эти системы склонны к кристаллизации и переходу к гетерофазному состоянию как в расплавах при высокой температуре, так и в водных растворах при низкой температуре. В высокомодульных системах то или иное свойство системы большей частью плавно изменяется с изменением концентрации щелочного силиката, практически не обнаруживая на графиках каких-либо изломов или перегибов. Иногда возникает вопрос, являются ли растворы щелочных силикатов истинными растворами, т. е. равновесными системами. Иными словами, определяет ли однозначно состав раствора все его свойства? На наш взгляд, здесь следует отметить, что чем ниже модуль системы, тем она более динамична при обычных температурах, тем больше абсолютная скорость реакций и быстрее завершаются в ней все возможные процессы, после чего система переходит в равновесное состояние с определенным комплексом свойств. Наоборот, чем выше модуль системы, тем вероятней в ней проявление медленных и очень медленных стадий. При исследовании высокомодульных систем возникает необходимость говорить о старении растворов, способе их получения, поскольку свойства системы оказываются неоднозначной функцией состава. При этом переход от равновесных систем к неравновесным очень плавный; границы, даже условные, зависят от температурной обработки системы, от ее концентрации, наличия тех или иных примесей. Даже растворимость кремнезема в воде труднодостижима и определена лишь приблизительно при обычных температурах и pH, близких к семи. Неоднозначность свойств высокомодульных систем того или иного состава, с одной стороны, создает сложности при исследовании и описании свойств. С другой стороны, возрастают возможности модифицирования необходимых технологических свойств системы путем изменения способа ее получения, характера последующей или предшествующей обработки, присутствия примесей или добавок в малых количествах. Это неизмеримо увеличивает практические возможности использования высокомодульных систем для технолога-исследователя с точки зрения способов воздействия на систему в нужном направлении. В настоящем разделе мы ограничимся рассмотрением водных систем, которые можно при обычных условиях назвать жидкими растворами. Такие системы примерно соответствуют значениям силикатных модулей ниже 3,5 и концентрациям кремнезема меньше 30—35 масс. %. Однако в некоторых случаях удобно рассматривать то или иное свойство в очень широком диапазоне составов, и тогда такое условное деление неизбежно нарушится, что будет каждый раз оговариваться.

2.4.1. Получение растворов силикатов натрия и калия

Названные растворы приготовляют обычно растворением безводных силикатных стекол необходимых модулей. За рубежом для приготовления особо чистых растворов силикатов иногда используют растворение разных видов кремнезема в щелочи. Растворы силикатов — товарный продукт, имеющий требуемый силикатный модуль и концентрацию, по возможности высокую.

Инконгруэнтное растворение стекол модулей 2 и выше — процесс сложный, многостадийный, интенсивно исследуемый до настоящего времени. Рассматривая его чисто формально, можно сказать, что кинетика процесса и результат его в технологически приемлемые сроки зависят от температуры, количества взятой

воды на единицу массы стекла, силикатного модуля стекла, степени измельчения растворяемого стекла, а также от введения различных добавок и наличия примесей. Представления о механизме процесса сводятся к следующему. Высокомодульные стекла имеют анионный каркас, который водой не разрушается, как не разрушается водой кварцевый песок при обычных температурах. Связанные ионной связью катионы щелочного металла могут с поверхности переходить в раствор за счет сольватационного взаимодействия, а навстречу им диффундируют в фазу стекла молекулы воды. Это означает, что на границе раздела фаз существует узкий реакционный слой, который не является ни стеклом, ни раствором. Часть молекул воды вступает в реакцию гидролиза с анионным каркасом по реакции:

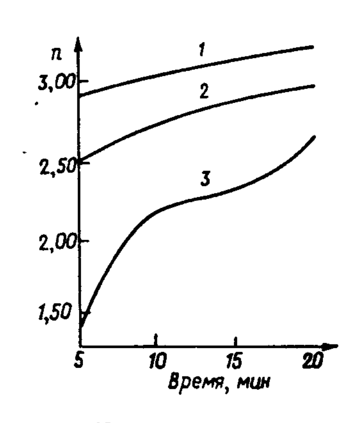
$$\equiv Si\text{-}O^- + H_2O \rightarrow \equiv Si\text{—}OH + OH^-,$$

в результате образуются гидроксильные ионы, способные разрушать анионный каркас фазы стекла:

$$\equiv Si\ O\ Si\equiv + HO^- \rightarrow \equiv SiOH + \equiv SiO^-.$$

Эта реакция высвобождает мономерные и полимерные анионы, существующие в стекле, выламывает отдельные блоки по дефектам структуры, так или иначе приводит к разрушению стекла и переходу кремнезема в раствор. Гидроксильные ионы обладают высокой подвижностью и не только вступают в реакцию, но также покидают реакционную зону на границе раздела фаз и переходят в раствор. Если концентрация щелочи в растворе низка, то выход гидроксильных ионов из зоны осуществляется быстро, и концентрация гидроксильных ионов в реакционной зоне оказывается малой. Это приводит к появлению на поверхности растворяющегося стекла слоя гидратированного кремнезема, образующегося из не полностью разрушенного кремнеземного каркаса стекла. Другим результатом такого течения процесса является неэквивалентный переход в раствор ионов натрия и анионов кремниевых кислот, т. е. инконгруэнтное растворение. Опытные данные рис. 22 хорошо иллюстрируют зависимость инконгруэнтности растворения от размеров растворяющихся частиц.

Известно, что поведение кремнезема по отношению ко всякого рода агрегации и полимеризации зависит от pH среды. Поэтому вопрос о pH в реакционном слое или отдельных его частях является главным, определяющим процесс растворения. Концентрация кремнезема в реакционном слое всегда велика, и чем выше pH в этой зоне, тем больше кремнезема будет находиться в мономерном или низкополимерном состоянии без склонности к гелеобразованию, способным к диффузии в раствор. Так как поток щелочи через реакционный слой в раствор определяется движущей силой — разностью концентраций щелочи по обе стороны слоя, то pH в глубине слоя, прилегающем к стеклу, будет зависеть от концентрации щелочи в растворе.



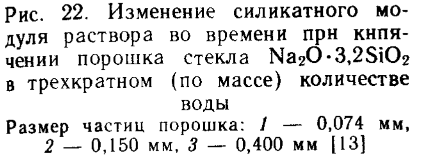


Рис. 22. Изменение силикатного модуля раствора во времени при кипячении порошка стекла $Na_2O \cdot 3{,}2SiO_2$ в трехкратном (по массе) количестве воды

Размер частиц порошка: *1* — 0,074 мм, *2* — 0,150 мм, *3* — 0,400 мм [13]

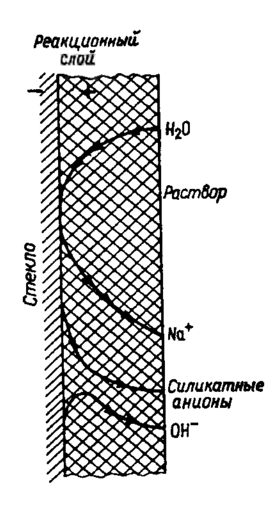


Рис. 23. Профили концентрации ионов в реакционном слое при растворении стекла силиката натрия в воде

Когда воды взято очень много по отношению к количеству растворимого стекла, то концентрация щелочи в растворе остается низкой, слой частично или полностью гидратированного кремнезема растет, быстро нарастает диффузионное сопротивление в этом слое и скорость растворения резко падает. Слой гидратированного кремнезема не имеет резкой границы со стеклом, поскольку продолжается миграция ионов натрия из фазы стекла в этот слой, а также противоположно направленное движение молекул воды в фазу стекла. Вследствие движения заряженных частиц на границе возникает разность потенциалов, которая тормозит процесс и в обычных стеклах запирает его полностью. Если количество воды, в которой растворяется силикат-глыба, мало́, быстро нарастающая концентрация щелочи в жидкой фазе ускоряет процесс распада силикатного каркаса. Если растворение стекла щелочного силиката производить сразу в растворе щелочи, то при некоторых концентрациях щелочи можно достичь почти конгруэнтного растворения, т. е. натрий и кремнезем будут переходить в раствор в соотношениях, очень близких к тому, какое имеет место в стекле, но механизм процесса останется неизменным, и конгруэнтное растворение установится при той или иной толщине реакционной зоны или гидратированного кремнеземного слоя. Если при одном и том же соотношении количества стекла и растворителя изменять величину поверхности раздела фаз в сторону возрастания, т. е. размельчать растворяющийся порошок, то быстро установится концентрация щелочи, при которой процесс станет конгруэнтным и толщина слоя гидратированного кремнезема перестанет расти, а толщина слоя окажется мала. Это приведет

к тому, что скорость процесса растворения при стационарной толщине слоя останется высокой, как это видно на рис. 22. Слой частично гидратированного кремнезема со стороны, обращенной к раствору, может быть достаточно рыхлым и близким практически к полной гидратации, поэтому его нельзя рассматривать как однородный. Именно из этих слоев гидратированного кремнезема образуется тот студнеобразный остаток, который можно наблюдать иногда по окончании операции растворения. На рис. 23 схематически изображен процесс растворения и показано изменение концентраций в слое. Возникающий при этом мембранный скачок потенциала препятствует деполимеризации кремнезема гидроксильными ионами. Лимитирующей стадией процесса, видимо, остается деполимеризация кремнеземного каркаса, по крайней мере при температурах ниже 100 °C.

Подведя итог сказанному о растворении высокомодульного стекла щелочного силиката при заданной температуре, следует отметить, что технологически важной является та толщина слоя стекла, которая должна раствориться, чтобы установился стационарный режим растворения. Эта толщина слоя будет зависеть как от количества воды, так и от степени измельченности порошка. По этой причине процесс растворения выгодно начинать при малом количестве воды, когда толщина стационарного слоя, образовавшегося на поверхности, мала. Затем, по мере перехода силиката натрия в раствор, добавлять воду, поддерживая постоянную оптимальную с точки зрения скорости процесса концентрацию силиката или щелочи в жидкой фазе.

По этой же причине оказывается принципиально важен порядок проведения технологических операций. Лучше сначала нагреть компоненты системы, а потом их смешивать, чем наоборот. Повышение температуры до величин, характерных для автоклавного производства, ускоряет процесс за счет увеличения растворимости кремнезема, что обусловлено возможностью деполимеризации кремнезема молекулами воды, а не только гидроксильными ионами.

При увеличении модуля растворяющегося стекла возрастает число силоксановых связей в единице объема стекла и, следовательно, кремнеземный каркас делается более жестким и прочным. Это не только увеличивает во сколько-то раз число связей, которые нужно разорвать, чтобы анион или молекула кремнезема перешли в раствор, но и существенно затрудняет первые стадии процесса: переход ионов щелочного металла в раствор и движение молекул воды в фазу стекла. С другой стороны, поскольку в высокомодульных стеклах концентрация ионов щелочного металла ниже, то и концентрация гидроксильных ионов в образующемся растворе оказывается ниже, и толщина стационарного реакционного слоя, необходимого для конгруэнтного растворения, быстро возрастает. Это приводит к сильному замедлению скорости процесса, но, с другой стороны, растет количество гелеобразного кремнеземис-

Таблица 8. Скорость растворения аморфных порошков силикатов калия и натрия (3 ч. воды+1 ч. порошка) [11]

$\frac{SiO_2}{M_2O}$, масс.	Вид силиката	Размер частиц, мкм	Время растворения части порошка			t, °C
			50%	75%	100%	
3,22	Безводное Na-стекло	300	60 ч	—	—	
3,22	Гидратированное Na-стекло (18,5% H_2O)	150	19 мин	45 мин	—	
2,00	Безводное Na-стекло	300	10 ч	70 ч	—	25
2,00	Гидратнрованное Na-стекло (18,5% H_2O)	150	27 с	54 с	—	
2,50	Безводное K-стекло	300	60 мнн	7,5 ч	48 ч	
3,22	Безводное Na-стекло	300	15% за 30 мин			
3,22	Гидратированное Na-стекло (18,5% H_2O)	150	54 с	76 с	100 с	
2,00	Безводное Na-стекло	300	17 мин	1 ч	—	50
2,00	Гидратированное Na-стекло (18,5% H_2O)	150	15 с	22 с	29 с	
2,50	Безводиое K-стекло	300	12 мин	45 мин	—	

того остатка, остающегося после операции. При еще большем увеличении силикатного модуля стекла процесс растворения вообще оказывается невозможным.

Данные табл. 8 показывают, как зависит кинетика растворения от модуля стекла и температуры. Она также иллюстрирует влияние гидратации на скорость растворения стекла. Сущность гидратации заключается в резком уменьшении количества силоксановых связей в стекле.

Надо отметить, что даже растворение высокощелочных стекол или кристаллов, практически не имеющих сплошного пространственного каркаса, приводит к образованию на поверхности более или менее рыхлого кремнеземного слоя, поскольку скорости перехода в раствор катионов и анионов существенно различны и концентрация гидратированного кремнезема у поверхности раздела фаз возрастает, что в определенной зоне pH приводит к его полимеризации и к образованию пленки геля. Поэтому во всех случаях полезно интенсивное перемешивание, способствующее сдиранию вязких гелевых слоев с поверхности растворяющегося материала.

Помимо растворения силикат-глыбы, существуют и другие способы получения растворов щелочных силикатов, например растворение различных видов кремнезема в растворе щелочи. Малоактивные формы кремнезема, такие как кварц, позволяют получить растворы с модулем ниже 2,5, а активные формы (аэросил, золи) — более высокие модули системы. Увеличить модуль жидкого стекла возможно также с помощью катионитов в кислой фор-

ме: дозированное количество катионита позволяет вывести из раствора необходимую часть катионов натрия. Освободиться от катионита возможно последующей фильтрацией. Другим способом повышения модуля является электролиз с ртутным катодом растворов силикатов натрия, позволяющий восстановить требуемое количество натрия. Вейл [13] указывает, что этот процесс довольно сложен и может быть выполнен только в определенных границах концентраций кремнезема ($5<\%SiO_2<10$). Так как высокомодульные системы имеют низкий pH среды, динамичность системы в этих условиях резко падает, что дает возможность получать разные рабочие свойства системы одного и того же состава, используя различные способы ее производства. Часто эти свойства остаются стабильными в системе достаточно долгое время, и их можно практически использовать. Различие свойств жидкого стекла в этих случаях обусловлено различием состояния кремнезема в растворе.

2.4.2. Физико-химические свойства растворов

Состав растворов щелочных силикатов можно определять по-разному. Обычно одной характеристикой является силикатный модуль раствора, а другой могут быть или содержание SiO_2, или M_2O, или содержание твердого вещества (SiO_2+M_2O) в массовых процентах. В последнем случае долгий химический анализ может быть заменен высушиванием раствора и прокаливанием остатка. Содержание M_2O определяют по результатам титрования кислотой с индикатором в слабокислой области. Кремнезем находят или гравиметрическим методом, или фотоколориметрически реакцией с молибденовой кислотой. В целях оперативности очень удобно один из анализов заменить измерением какого-либо свойства раствора: обычно это или плотность раствора, или показатель преломления. Тогда, ограничиваясь одним химическим анализом (SiO_2, или M_2O, или SiO_2+M_2O) и одним свойством раствора, можно по калибровочным графикам или по эмпирическим формулам однозначно определить с достаточно высокой точностью концентрацию и модуль раствора щелочного силиката. Измерение показателя преломления растворов затруднено необходимостью иметь рефрактометр с призмами, устойчивыми к щелочам.

Так, Штыренковым [20] предложена эмпирическая формула для определения силикатного модуля натриевых жидких стекол: $n=55{,}16(\varrho-1)N-2{,}28$, где ϱ — плотность раствора силиката натрия; N – нормальность щелочи в этом растворе, определенная титрованием. На рис. 24 представлены в качестве примера для системы $K_2O—SiO_2—H_2O$ графики, позволяющие по плотности и содержанию K_2O или SiO_2 определить модуль раствора, или наоборот. Графики, предназначенные для работы, делают более крупными и наносят на них более частую сетку. Для определения плотности в технических целях используют наборы ареометров.

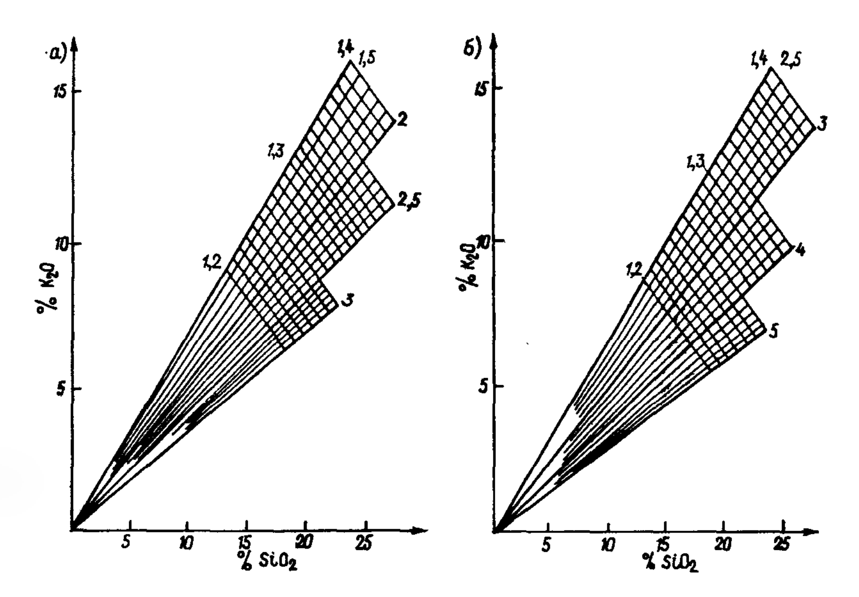


Рис. 24. Плотность растворов силикатов калия (число над линиями) в зависимости от состава раствора

Числа справа показывают отношение SiO_2/K_2O: *а* — массовое, *б* — молярное [13]

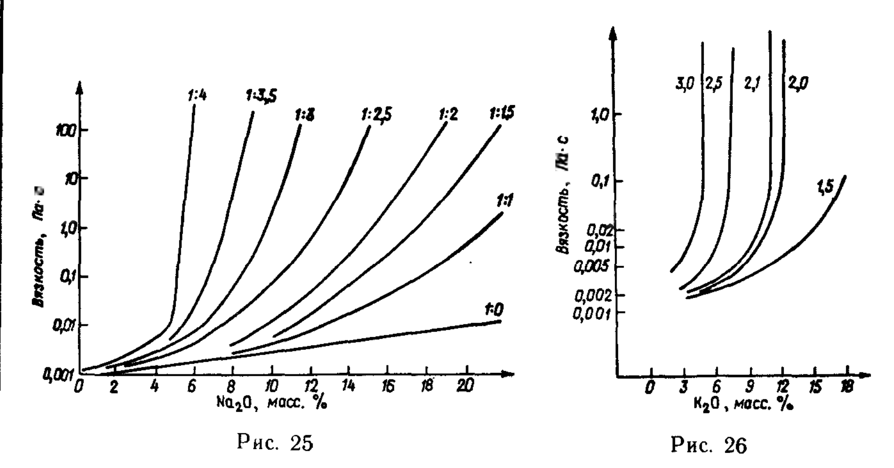


Рис. 25 Рис. 26

Рис. 25. Изменения вязкости растворов силиката натрия при 20 °С с возрастанием концентрации силиката

Числа у кривых обозначают молярное отношение Na_2O/SiO_2 [13]

Рис. 26. Вязкость растворов при изменении концентрации силиката калия при 20 °С

Числа у кривых — массовые отношения SiO_2/K_2O [13]

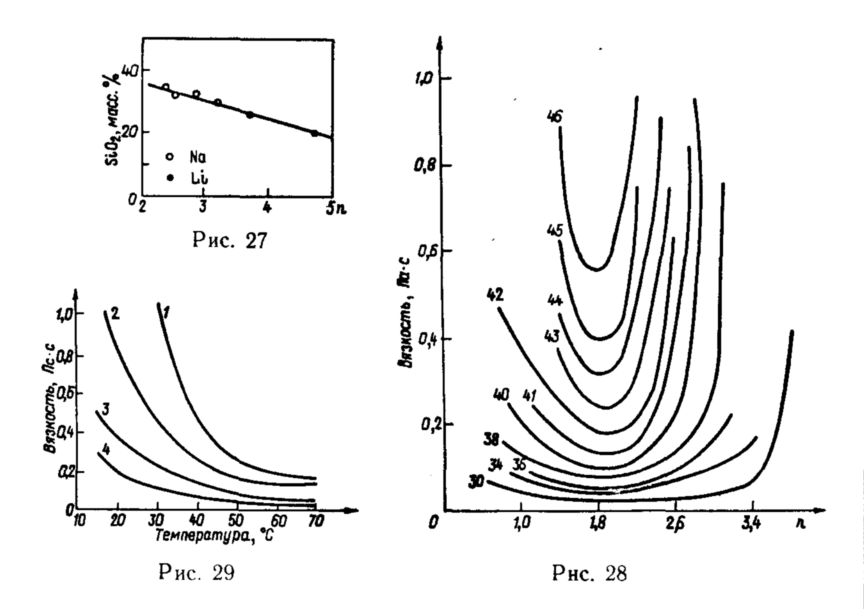


Рис. 27. Максимальная концентрация SiO_2 растворов разных модулей с предельно допустимой вязкостью по условию транспортирования по трубопроводам при комнатной температуре [2]

Рис. 28. Зависимость вязкости растворов силиката натрия от модуля раствора при постоянном содержании (%) твердых веществ (числа у кривых) [13]

Рис. 29. Зависимость вязкости силикатных растворов от температуры [13]
1 — n=2,4; 13,7% Na_2O; *2* — n=2,9; 10,9% Na_2O; *3* — n=3,2; 9,2% Na_2O; *4* — n=2; 14,5% Na_2O

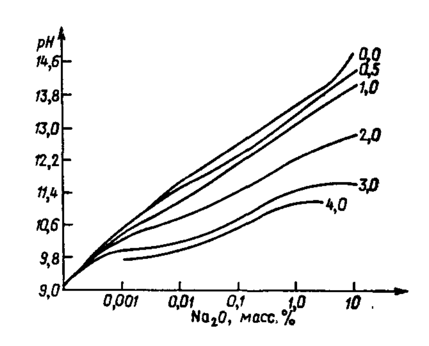


Рис. 30. pH растворов силиката натрия при 20 °C [13]
Числами у кривых указан силикатный модуль раствора

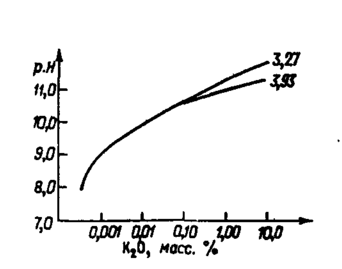


Рис. 31. pH растворов силиката калия при 20 °C [13]
Числа у кривых — значения силикатного модуля раствора

При более точных измерениях прибегают к пикнометрическому методу с обязательным термостатированием.

Одной из важнейших технологических характеристик жидкого стекла является вязкость. Растворы щелочных силикатов — товарный продукт, используемый в больших количествах, поэтому получение и транспортирование жидких стекол желательны в наибольших концентрациях, но именно вязкость раствора, резко возрастая, ограничивает увеличение его концентрации. На рис. 25 и 26 представлена [13] зависимость вязкости натриевых и калиевых растворов силикатов от концентрации при различных модулях. Как видно из рисунков, по достижении некоторого порогового значения концентрации вязкость быстро возрастает. Пороговое значение концентрации зависит от модуля (рис. 27). Для растворов калиевых силикатов пороговые значения концентрации еще меньше. При одном и том же содержании «твердого» вещества в растворе вязкость растворов, особенно концентрированных, имеет глубокий минимум при модуле, равном двум (рис. 28). Вязкость смеси растворов калиевого и натриевого силикатов проходит через максимум при некотором соотношении катионов. Этот максимум смещается в сторону возрастания калиевого компонента при увеличении общего модуля смеси.

Вязкость растворов очень сильно изменяется с температурой (рис. 29). Небольшой подогрев может быть оправдан при перевозке жидких стекол по железной дороге в цистернах.

Вязкость концентрированных силикатных растворов может также сильно зависеть от примеси и способа получения раствора. Поэтому этот параметр не используют для идентификации состава раствора. Однако примеси иногда применяют для модифицирования растворов по вязкости.

Исследователи обычно отмечают, что причина высокой вязкости силикатных растворов по своей природе отлична от растворов высокополимерных органических соединений. Способы определения средней молекулярной массы по величине характеристической вязкости не применимы к растворам щелочных силикатов. Концентрированные растворы с высоким силикатным модулем представляют собой системы, переходные к лиофильным коллоидам. При постоянном содержании щелочи (Na_2O) увеличение силикатного модуля системы ведет к возрастанию вязкости, но, пройдя через область неустойчивых состояний, где система склонна к гелеобразованию ($4<n<25$), высокомодульные системы снова становятся подвижными, приобретая свойства коллоидного раствора с очень малой вязкостью. Айлер [2] придерживается мнения, что кремнеземные структуры, имеющие место в безводных стеклах, очень мало или вовсе не связаны с природой кремнезема в образующихся из них водных растворах. В современной технологии использования жидкого стекла [1] отмечается недостаточность стандартизации состава, т. е. концентрации и модуля раствора для получения заданных технологических свойств. Это

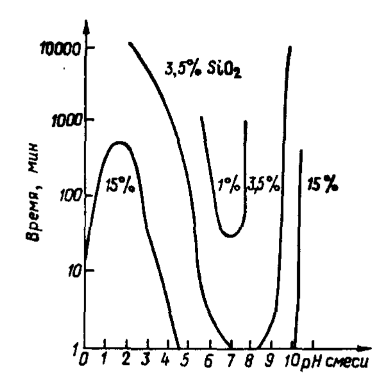


Рис. 32. Время гелеобразования растворов силиката натрия (n=3,22) при 25 °С [11]. pH раствора создан добавлением H_2SO_4. Числами у кривых указана концентрация раствора SiO_2

обусловлено различным состоянием кремнезема в жидких стеклах одинакового модуля и концентрации. Из различных макросвойств системы вязкость в наибольшей степени отражает различия структур кремнезема в растворах заданного состава, хотя, конечно, недостаточно для однозначной оценки этих структур.

Растворы силикатов натрия и калия имеют сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза. На рис. 30 и 31 показана величина pH растворов для различных концентраций и составов. Естественно, с увеличением силикатного модуля системы pH падает при неизменной концентрации щелочи. Растворы щелочных силикатов обладают очень высокой буферной емкостью. Резкое изменение pH наблюдается только после нейтрализации значительной части всей щелочи. pH является важнейшей характеристикой, определяющей устойчивость высокомодульных силикатных растворов, т. е. склонность их к гелеобразованию или коагуляции. С возрастанием pH устойчивость такой системы неограниченно возрастает (рис. 32). Растворы щелочных силикатов в общем случае устойчивы к замораживанию, но при медленном замораживании и оттаивании могут иметь место изменения в анионном составе силикатов. Это тем более справедливо при использовании частично замороженных или неполностью оттаявших растворов. Граничные модули и концентрации, при которых замерзающая система теряет свою устойчивость, не исследованы.

Уже отмечалось, что растворы силикатов щелочных металлов весьма склонны к пересыщению. Эта склонность возрастает с увеличением модуля, и требуются специальные меры, например введение затравки, чтобы вызвать кристаллизацию пересыщенного раствора. При этом состав твердой фазы не отвечает определенной формуле, т. е. фаза не представляет собой индивидуального вещества. В системах с модулем 1 и ниже получение индивидуального кристаллического гидросиликата щелочного металла из раствора осуществляется значительно легче и технологически достижимо. Естественно, повышение температуры способствует более быстрому достижению равновесного состояния, но само равновесное состояние при высокой температуре, как правило, оказывается качественно другим. Причиной подобного поведения растворов силикатов щелочных металлов при кристаллизации является сложность анионного состава концентрированных высокомодульных растворов. Высокощелочные, низкомодульные системы имеют анионный состав значительно более простой, отличающийся только зарядом мономерных форм кремнезема, т. е. ступенями диссоциации гидроокиси кремния. В таких системах появляется меньшая склонность к пересыщению и кинетическая «легкость» кристаллизации индивидуальных веществ, поскольку анионные формы кремнезема в той и другой фазе (в растворе и в кристаллах) оказываются очень близки по строению или идентичны. Конечно, вопрос о кинетике кристаллизации силикатов щелочных металлов из их пересыщенных растворов не исчерпывается близостью анионных форм силикатов в кристаллической и жидкой фазах.

Как было описано в п. 2.3, силикаты лития практически нерастворимы в воде и мало растворимы в щелочных растворах. Однако растворы силикатов лития можно легко получить, они достаточно стабильны по отношению к кристаллизации и литиевые жидкие стекла с различными модулями, в том числе и низкими, можно производить как товарный продукт.

Анионный состав растворов силикатов щелочных металлов весьма важен также с точки зрения физико-механических свойств продуктов твердения этих растворов. Поэтому мы и переходим к его рассмотрению.

2.4.3. Строение силикатных растворов и методы их исследования

Наверно, очевидно, что силикаты щелочных металлов, будучи сильными электролитами, находятся в диссоциированной форме, и строение и состояние гидратированных катионов в не очень концентрированных растворах мало отличается от такового в других растворах солей этих же металлов. Особенностью рассматриваемых систем является анионный состав, который сильно зависит от кремнеземного модуля раствора, его концентрации, pH раствора и вида входящих в раствор катионов.

Химическое взаимодействие в системе большей частью исчерпывается элементарными реакциями кислотно-основного типа:

$$\equiv SiOH + OH^- \rightleftarrows SiO^- + H_2O; \quad (а)$$

$$\equiv SiOH + SiO^- \rightleftarrows Si{-}O{-}Si\equiv + OH^-. \quad (б)$$

Кинетика этих реакций и их количественная взаимосвязь мало изучены.

Реакция (а) является протолитической; прямая — образование ионных форм кремнезема при взаимодействии со щелочами; обратная — реакция гидролиза, благодаря которой растворы си-

ликатов имеют щелочную реакцию. В гомогенной системе протолитическое равновесие устанавливается быстро. В реакции (а) кислотность силанольных групп неодинакова и зависит от числа силоксановых связей Q, приходящихся на данный атом кремния. Чем больше значение связности Q, тем выше кислотность соответствующей силанольной группы. В широкой области рН значение pK_a мономера $Si(OH)_4$ по первой ступени диссоциации равно 9,9, а при $Q=3$, т. е. на поверхности кварца, pK_a понижается на 2–3 единицы, что соответствует росту кислотности силанольных групп.

По этой причине реакции (а) и (б) взаимосвязаны, так как вслед за изменением связности Q по реакции (б) происходит изменение равновесия по реакции (а).

Реакция (б) является реакцией гетеролитического замещения лиганда в тетраэдрическом комплексе [53]. Она может протекать в координационных соединениях кремния в общем случае путем транс- или цисатаки лиганда. В первом случае (трансатака) активированным комплексом является тригональная бипирамида, во втором случае — симметричное пятикоординационное промежуточное соединение. Реакция (б) есть по существу реакция полимеризации – деполимеризации, прямая реакция приводит к образованию полисиликатов и золей, а обратная ответственна за растворение кремнезема в щелочах. Реакционная способность в прямой реакции (б) уменьшается с ростом связности реагентов Q, т. е. зависит от характера других трех лигандов в тетраэдрическом комплексе. Особенно сильно это выражено, когда два кислорода в тетраэдрическом окружении кремния заменены на органические радикалы.

На скорость прямой реакции (б) заметно влияет образование сильных водородных связей одного из тетраэдров с молекулами воды. Тогда атака замещающего лиганда становится стерически затрудненной, и высокие степени связности оказываются труднодостижимыми при комнатных температурах.

Следует обратить внимание на взаимосвязь реакций (а) и (б). С одной стороны, чем больше концентрация гидроксильных ионов, тем выше скорость обратной реакции (б), т. е. скорость деполимеризации. Но, с другой стороны, чем меньше концентрация OH^-, тем в соответствии с реакцией (а) ниже концентрация силикатных ионов SiO^-, и прямая реакция (б) замедляется. Иными словами, и полимеризация, и деполимеризация зависят от концентрации гидроксильных ионов, но в разных областях рН по-разному.

Так, например, известно, что при комнатной температуре и низких концентрациях гидроксильных ионов равновесная донная фаза (кварц) практически никогда не образуется из-за сильной гидратации кремнезема, и это означает, что равновесие по реакциям (а) и (б) не наступает в технологически приемлемые сроки, т. е. исключая геологические периоды времени. Этим обусловлена высокая склонность растворов к пересыщению и образованию коллоидных систем.

Методы исследования состояния кремнезема в щелочных растворах, используемые при изучении их, многочисленны. Сложность состоит в том, что в отличие от полимерных углеродных соединений, практически любое изменение состояния растворов силикатов ведет к изменению полимерного состава в очень короткие сроки. Поэтому полной ясности в определении анионного состава растворов силикатов до настоящего времени не достигнуто. Полный анализ анионного состава должен включать описание строения отдельных составляющих полимеров и определение доли каждой составляющей в общем содержании кремнезема. Наиболее прямой ответ на этот вопрос дает метод триметилсилирования кремнезема в кислой форме с последующим разделением образовавшихся продуктов методами хроматографии. Разделить хроматографически можно только низкомолекулярные формы вплоть до степени полимеризации 10 [23]. Остальные формы идентифицируются под общим названием «полимеры». Сущность триметилсилирования выражается в реакции:

$$\equiv SiOH + ClSi(CH_3)_3 \rightarrow \equiv Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + HCl,$$

которая протекает со всеми силанольными группами той или иной формы кремнезема и превращает его в состояние, пассивное с точки зрения полимеризации — деполимеризации. Большую сложность в этом методе представляет операция триметилсилирования, в процессе которой полимерный состав кремнезема может изменяться и искажать результаты исследования. Так, был подвергнут критике с этой стороны часто используемый метод Лентца [24] и предприняты попытки разработки более совершенных методик триметилсилирования кремнезема [1].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Si^{29} является надежным методом, позволяющим судить о полимерном составе кремнезема в растворах без изменения состояния раствора. Результат анализа дается в долях (x_i) от общего количества атомов кремния в растворе, принадлежащих к каждой из пяти групп со связностью Q_i от нуля до четырех. Это хотя и точная, но несколько косвенная характеристика, не дающая однозначного суждения об анионном составе кремнезема в растворе. Средняя величина связности кремнезема силоксановыми связями в данной системе будет характеризоваться выражением $Q=\Sigma x_i Q_i$.

Весьма полезным может быть также определение средней молекулярной массы по SiO_2 нефелометрическим или криометрическим методом. Использование методик ИК-спектроскопии основано на том, что максимум поглощения, приходящийся на 950 $см^{-1}$ для мономеров, смещается до 1120 $см^{-1}$ для высокополимерных разновидностей кремнезема. В общем случае при анализе реальных промышленных растворов силикатов метод ИК-спектроскопии следует отнести к качественным методам. Также качественную оценку состояния кремнезема в растворе дает разделение на так

4*

называемый «растворимый» и «нерастворимый» кремнезем, основанное на той или иной разновидности молибдатного метода анализа [26]. Для высокополимерных форм кремнезема, которые необходимо считать уже коллоидными системами, очень удобным является определение поверхности единицы массы кремнезема по Сирсу [2], а также электронная микроскопия.

Здесь не будут упомянуты многочисленные исследования, с помощью которых определяли отдельные виды полимеров специальными методами в специальных условиях, не имеющих общего значения.

В табл. 9 представлены результаты определения относительной средней молекулярной массы по SiO_2 в растворах силикатов калия и натрия методом светорассеяния, из которой следует, что при модулях ниже 1 силикаты находятся в растворе в мономерной форме ($M_{SiO_2}=60$). С возрастанием силикатного модуля относительная молекулярная масса растет и к модулю 3,3 средняя степень полимеризации достигает 6 8. При этом у силикатов калия средняя молекулярная масса несколько выше. Относительная средняя молекулярная масса сильно зависит также от концентрации раствора и растет с ней. При разбавлениях растворов силикатов меняется также pH. С уменьшением pH молекулярная масса может увеличиваться, что характерно для больших разбавлений.

В реакции роста полимера, состоящего из силикатных тетраэдров, присоединение мономеров может происходить к крайнему тетраэдру, тогда образуются цепочечные структуры с одинаковой связностью тетраэдров ($Q=2$, кроме крайних). Такой случай имеет место, когда реакционная способность крайнего в полимере тетраэдра существенно выше остальных, например из-за влияния заместителей при образовании силиконов. В противном случае присоединение мономера с примерно равной по порядку величины вероятностью может происходить к тетраэдрам внутри цепочки. Тогда рост полимера происходит во всех трех направлениях, связность Q станет возрастать с ростом степени полимеризации, и в результате образуется более или менее компактная частица, спо-

Таблица 9. **Относительная молекулярная масса в разбавленных до 0,1 г/см³ растворах силикатов натрия и калия [11]**

Na		K	
Модуль	Относительная молекулярная масса	Модуль	Относительная молекулярная масса
0,48	60	1,00	56
1,01	90	1,75	115
1,69	120	2,50	295
2,09	160	2,80	304
2,62	265	3,31	495
3,30	320	3,62	628
		3,97	848

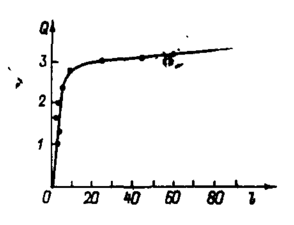


Рис. 33. Соотношение между степенью полимеризации l и связностью Q кремнезема [25]

собная достигать коллоидных размеров. Многочисленные исследования, прежде всего методами триметилсилилирования и ЯМР Si^{29}, показали, что для растворов щелочных силикатов характерен последний вариант. После образования четырехзвенной цепочки существует большая вероятность замыкания ее в кольцо из четырех тетраэдров. Помимо мономера и тримера, циклический тетрамер является характерной структурой в силикатных растворах. Кольца могут соединяться по-разному, однако другим характерным полимером кремнезема является октамер, где 8 атомов кремния находятся по углам куба и все имеют степень связности 3. Дент Глассер и Лаховский сделали выборку по результатам многих исследователей [25] о взаимосвязи степени полимеризации l и связности Q силикатов, которая может быть примерно выражена эмпирическим уравнением $Q=7(l-1)/(2l+3)$ и изображена на рис. 33. Уже при степенях полимеризации 10 связность кремнеземных тетраэдров приближается к трем. На практике и в соответствии с приведенным эмпирическим уравнением связность в водных системах при комнатной температуре в пределе приближается к 3,5 а не к 4, как у кварца. Тогда в смеси со средней степенью полимеризации 3 полимеры с малой связностью должны присутствовать в небольших долях. В этом состоит принципиальное отличие полимеров кремнезема от полимеров на основе углерода. Авторы [25] формулируют две тенденции, характерные для полимеризации кремнезема в водных растворах: первая — начиная с тетрамера при образовании полимеров проявляется тенденция к максимальной связности кремнеземных тетраэдров; вторая — связность кремнеземных тетраэдров стремится к максимально возможному выравниванию в пределах данного полимера. Таким образом, помимо установленных общих закономерностей, выражающихся в том, что степень полимеризации растет с возрастанием концентрации кремнезема и уменьшением pH раствора, зависимость распределения полимеров по отдельным видам от условий существования системы находится в стадии исследования.

Подводя итоги, можно заключить, что концентрированные растворы силикатов модуля выше 2 содержат, помимо олигомеров, кремнезем с высокой степенью полимерности и с высокой связностью. Отличие таких полимеров от коллоидных частиц большей или меньшей дисперсности оказывается непринципиальным. Поэтому во многих случаях допустимо деление на растворенный и коллоидный кремнезем применительно к растворам силикатов высоких модулей. Необходимо только иметь в виду, что эта система

весьма динамична и быстро реагирует на изменение условий в частности может легко изменяться соотношение между коллоидным и молекулярным кремнеземом. Здесь, как и в других случаях под общим термином «кремнезем» понимаются различные формы кремнекислородных соединений, которые обычно при анализе и в расчетах учитываются в единой форме SiO_2.

Известны кристаллические структуры природных или синтетических силикатов со строго определенным строением полианионов: димер, линейный тример или тетрамер, циклический тример или тетрамер, кубический октамер и т. д. Они используются в качестве стандартов при различных исследованиях и приведены Айлером [2]. С другой стороны, очевидно, что кристаллизация определенного вида силикатов из растворов происходит тогда, когда по данной кристаллической структуре в растворе достигается произведение растворимости и отсутствуют кинетические затруднения в процессе. Поэтому получение из растворов определенных видов силикатов и состав твердых систем, образующихся при сушке растворов, зависят от вида присутствующих в системе катионов (хотя последние вряд ли влияют на анионный состав раствора в некристаллизующейся системе).

Растворимость аморфного кремнезема в воде при 25 °С лежит в пределах 0,0070—0,0150% и зависит от способа получения насыщенного раствора или от состояния поверхности. Обычно полагают, что в равновесии с твердой фазой находится исключительно мономерная форма кремнезема. С увеличением pH раствора значительными по величине становятся ионные формы кремнезема, а затем димерные, тримерные и т. д. Константы равновесия низших олигомерных форм с мономером известны, и равновесные концентрации этих форм могут быть рассчитаны. Расчет показывает, что уже при pH=11 суммарная равновесная концентрация кремнезема имеет порядок единиц, моль/дм^3. Однако только при концентрации щелочи во много раз большей, реально кристаллизуется, например силикат натрия в виде кристаллогидрата, причем структурным элементом кристаллической решетки является опять мономерный кремнезем. Весь этот промежуток, где равновесная донная фаза практически не реализуется по не ясным до конца причинам, представляет собой область, в которой состояние раствора не определяется однозначно его составом, а зависит от его предыстории, особенно при высоких концентрациях кремнезема. Исследования анионного состава растворов силикатов, связанные со способом их образования, представляют важную научную и практическую задачу.

2.4.4. Химические свойства растворов силикатов

Общепризнано, что в химии силикатов, а также в химии растворов силикатов результат химического взаимодействия трудно, а подчас и невозможно свести к ряду химических реакций в привычном для химиков формульном выражении. С одной стороны, это обусловлено сложным и большей частью неизвестным полимерным составом раствора, который формально характеризуют силикатным модулем, и неизвестным характером полимерных превращений в ходе взаимодействия. С другой стороны, такая ситуация складывается из-за некристаллического аморфного состояния продуктов реакции. Обычно они имеют нестехиометрический состав и развитую поверхность; большую роль в этом случае играют адсорбционные явления, и отличить адсорбцию от химических реакций можно только условно или в специальном исследовании.

Другой особенностью химии растворов силикатов является то обстоятельство, что результат взаимодействия реагентов зависит не только от их химической природы, но и от целого ряда нехимических факторов: порядка смешения реагентов, их начальной концентрации, скорости перемешивания при смешении и т. п. Общая причина этой группы явлений — гелеобразование на границе раздела взаимодействующих или смешиваемых фаз. Это приводит к осложнениям при гомогенизации реакционной системы и к возрастанию роли диффузионных процессов, предшествующих химическому взаимодействию реагентов. Поэтому различные технологические приемы, используемые при обеспечении взаимодействия реагентов, могут играть решающую роль в создании систем с заданными свойствами. Такими технологическими приемами, помимо перемешивания, могут быть предварительное растворение твердых реагентов в том же самом растворителе (например, в воде); их диспергирование; проведение гетерогенной реакции при непрерывном обновлении поверхности (например, в шаровой мельнице); растворение различных исходных реагентов в двух несмешивающихся растворителях с последующим эмульгированием и т. п. Описание результатов реакции и использования тех или иных технологий проведения этих реакций оказывается громоздким, сводится, в конечном итоге, к бесконечному множеству примеров. Ниже будут изложены только основные закономерности и главные итоги взаимодействия растворов силикатов с различными реагентами.

Высокомодульные концентрированные растворы силикатов щелочных металлов, получаемые автоклавным растворением силикат-глыбы, являются, как уже отмечалось, системами, переходными от растворов к коллоидам. Им уже в значительной степени присущи превращения, характерные для коллоидной химии: гелеобразование, коагуляция, флокуляция. Эти явления очень часто сопутствуют, накладываются на основное химическое взаимодействие, придавая химии растворов силикатов своеобразие.

Взаимодействие кислот с растворами силикатов сводится к реакции $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. При этом протон H^+ может находиться в составе иона гидроксония или других бренстедовских кислот типа HCO_3^-, CH_3COOH, NH_4^+, кислотной формы ионита. Эта основная реакция может сопровождаться следующими явлениями или иметь следующие последствия: понижение pH раствора, увели-

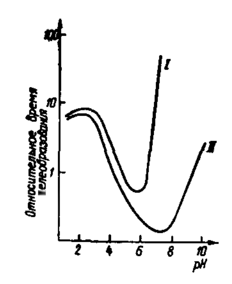


Рис. 34. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезема в отсутствии (*I*) и в присутствии (*II*) солей натрия [2]

чение концентрации посторонних электролитов, возрастание силикатного модуля раствора, изменение химической природы аниона находящегося в растворе. На рис. 34 показано влияние pH раствора на скорость гелеобразования кремнезема. Максимум скорости гелеобразования приходится на диапазон pH=5,5—7,5. Наиболее полное и быстрое выпадение кремнезема наблюдается при приливании кислоты в количестве, эквивалентном общей щелочности раствора силиката. Очевидно, что, приливая раствор силиката к избытку кислоты, при быстром перемешивании можно проскочить этот диапазон pH и сразу выйти на устойчивые системы при pH, равном 2. Обратный порядок приливания приведет к образованию геля или к неоднородной системе при медленном перемешивании. Из рисунка следует, что использование сильнокислотных катионитов, обусловливающее малую ионную силу раствора, может дать совсем иной результат, чем адекватная нейтрализация щелочи кислотой в диапазоне pH=7—10. Изменение природы аниона в растворе, т. е. частичная замена гидроксильного иона анионом вводимой кислоты, имеет следствием бо́льшую или меньшую потерю устойчивости системы, поскольку гидроксильный ион лучше любого другого аниона хемосорбируется на поверхности полимерных частиц, сообщая им отрицательный заряд, препятствующий их агломерации. В зависимости от способности аниона кислоты сорбироваться на поверхности кремнезема полная или частичная нейтрализация раствора щелочного силиката той или иной кислотой может дать внешне различные результаты: выпадение объемистого аморфного осадка (коагуляция), образование студенеобразной массы (гелеобразование), помутнение раствора из-за образования микронеоднородностей в системе, сохранение прозрачного раствора с меньшим или большим изменением вязкости.

Концентрация раствора щелочного силиката весьма сильно влияет на выпадение осадка кремнезема при нейтрализации кислотами. Естественно, что чем выше концентрация силикатного раствора, тем вероятней выпадение осадка кремнезема или гелеобразование.

Температура процесса нейтрализации или последующее нагревание также сказываются на результате. Повышение температуры всегда ускоряет физико-химические процессы, и система быстрее достигает более устойчивого состояния.

Так как растворы щелочных силикатов имеют сильнощелочную реакцию, то нейтрализовать их полностью или частично можно любыми кислотами, в том числе кислыми газами (CO_2, H_2S, SO_2), борной кислотой, кислыми солями (бикарбонаты, кислые фосфаты), которые при растворении сообщают системе pH меньший, чем pH раствора силиката.

Своеобразием отличается нейтрализация растворов силикатов пиросолями, солями типа бихроматов, а также сложными эфирами. Будучи продуктами конденсации кислых солей, пиросоли при взаимодействии со щелочами нейтрализуются до нормальных солей, например $S_2O_7^{2-}+2OH^- \rightarrow H_2O+2SO_4^{2-}$. Эта реакция, или реакция гидролиза сложных эфиров, может быть медленной стадией, и тогда смешение реагентов удается произвести значительно раньше реакции нейтрализации. В противоположность этому нейтрализация растворов силикатов кислотами, как правило, протекает с диффузионным контролем. Следует отметить, что титрование растворов щелочных силикатов кислотами дает неверные результаты, если в процессе титрования происходит выпадение осадка кремнезема, который адсорбирует как кислоту, так и индикатор.

Добавление к раствору силикатов растворимых сильных оснований с катионом, отличным от катиона щелочного силиката, вообще говоря, не ведет к каким-либо реакциям (действие гидроксидов щелочноземельных металлов будет рассмотрено ниже). Формально прибавка щелочи уменьшает силикатный модуль раствора. Если к концентрированному высокомодульному раствору добавлять концентрированную щелочь, то это может привести к кристаллизации (например, силиката натрия), поскольку низкомодульные растворы мало склонны к высоким пересыщениям. В этом случае легко образуются неоднородные мутные растворы, поскольку результат от локального, по месту ввода щелочи, повышения pH раствора наступит раньше, чем система окажется гомогенной. Кроме того, введение концентрированной щелочи сопровождается резким изменением вязкости как в сторону повышения, так и в сторону понижения в зависимости от силикатного модуля исходного раствора (см. рис. 28). С другой стороны, при небольшом добавлении щелочи к концентрированному высокомодульному силикатному раствору анионный состав раствора меняется не сразу и, видимо, достаточно долгое время может сохраняться его отличие от состава с тем же самым модулем, полученного непосредственно растворением безводного силиката. Влияние вводимого катиона на некоторые технологические свойства раствора силиката натрия может быть весьма существенно, если в систему вводятся катионы тетраалкиламмония (NR_4^+) или Li; особенно это относится к устойчивости высокомодульных растворов и их совместимости с органическими компонентами. Наоборот, введение катиона натрия с натриевой щелочью способно заметно повлиять на свойства растворов силиката лития или тетраалкиламмония. Добавление калиевой щелочи к растворам натриевых силикатов или

наоборот оказывает заметное влияние только при сопоставимых по порядку величины концентрациях катионов в образующейся системе. Концентрированные растворы аммиака вызывают немедленное гелеобразование или, точнее, желатинизацию силикатного раствора. Силикатный модуль в образовавшемся студне может оказаться несколько выше, чем в исходном растворе силиката. Разбавленные растворы аммиака не вызывают видимых изменений в силикатной системе, кроме эффекта разбавления.

Разбавление растворов щелочных силикатов водой в общем случае уменьшает pH раствора и тем самым влияет на анионный состав раствора в сторону увеличения степени полимерности. Однако скорость этого изменения в большой степени зависит от силикатного модуля исходного раствора. В сильнощелочных системах все изменения завершаются за несколько минут после разбавления, в то время как в высокомодульных системах процесс может растягиваться на недели и месяцы. Как уже отмечалось, увеличение концентрации щелочи всегда делает силикатную систему более динамичной.

Добавление к раствору щелочных силикатов сильных электролитов, катионы которых не образуют нерастворимых силикатов, отличается по результату большим разнообразием. Соли аммония, алюминия и соли других слабых оснований гидролизуются практически до конца в растворах щелочных силикатов. Их действие эквивалентно реакции нейтрализации кислотой с образованием растворимой соли:

$$NH_4Cl+OH^- \rightarrow NH_3+H_2O+Cl^-.$$

Реакция несколько иного порядка протекает при действии на растворы жидкого стекла кремнефторидов:

$$SiF_6^{2-}+4OH^- \rightarrow 6F^-+SiO_2+4H_2O.$$

Помимо уменьшения щелочности раствора, в этом случае повышение силикатного модуля связано с увеличением кремнезема в системе, который образуется в той или иной форме в зависимости от pH. Так как поглощение щелочи в этой реакции велико, то даже из разбавленных низкомодульных растворов может выпадать осадок кремнезема. При использовании концентрированных реагентов получившаяся масса способна к затвердеванию, что используется во многих технологических процессах.

Другой результат от введения солей щелочных металлов состоит в гидратации добавляемых электролитов. Их добавление к разбавленным растворам щелочных силикатов не дает какого-либо эффекта, а в концентрированных растворах силикатов введение нейтральных солей приводит к перегидратации, т. е. перераспределению воды между гидратными оболочками силикатов щелочных металлов и вновь вводимыми ионами. Гидратация ионов в растворах щелочных силикатов является условием общей стабильности системы, и перегидратация может привести к потере устойчивости по отношению к коагуляции или гелеобразованию. Этому способствует увеличение ионной силы образующегося раствора и ослабление электростатического взаимодействия ионов. Естественно, чем выше силикатный модуль раствора, тем легче нарушается стабильность системы. Так, например, поваренная соль вызывает коагуляцию силикатных растворов с модулем не ниже двух. Также очевидно, что в целях коагуляции лучше использовать концентрированные растворы электролитов. Повышение температуры всегда способствует коагуляции. Состав выпадающего в результате коагуляции осадка трудно поддается анализу из-за его сильной адсорбционной активности. Полагают, что модуль выпадающего осадка кремнезема всегда выше, чем в растворе, как будто коагуляции подверглась наиболее высокомолекулярная часть кремнезема, находящегося в исходном растворе. Тем не менее осадки, образующиеся при действии солей щелочных металлов, растворимы в воде. По Айлеру [2], ионы щелочного металла, в частности натрия, могут служить в этом случае звеньями, связывающими полисиликатные ионы, если ионы металла содержатся в большом избытке. Соли лития, будучи добавлены в большой концентрации к раствору силиката натрия, способны образовывать малорастворимые осадки.

Концентрированные растворы силикатов натрия и калия практически не смешиваются с водорастворимыми органическими веществами, такими как спирты, ацетон. Добавление спирта вызывает расслоение системы. В нижнем слое остается весь силикат с модулем несколько выше исходного, а в верхнем — водно-спиртовой раствор, содержащий немного щелочи. Полагают, что изопропиловый спирт, добавляемый в большом избытке к раствору щелочного силиката, осаждает его из раствора, без существенного изменения полимерного состава. Разбавленные растворы щелочных силикатов смешиваются с органическими водорастворимыми соединениями до тех пор, пока воды, связанной с силикатами, достаточно для того, чтобы препятствовать осаждению.

Растворы силикатов лития и тетраалкиламмония способны смешиваться со спиртами и ацетоном, что используется в технологической практике.

Взаимодействие растворов щелочных силикатов с растворами солей щелочноземельных металлов и их твердыми соединениями дает широкий ряд ценных продуктов. Сюда относятся различные адсорбенты, наполнители резин и других эластомеров, бумаги, красок, различные обесцвечивающие агенты, носители катализаторов и собственно катализаторы, осаждающие агенты. Эти реакции имеют место в многочисленных твердеющих композициях, в процессах обескремнивания воды, получения разнообразных пористых материалов с высокоразвитой поверхностью и т. д.

Изучению как самого процесса взаимодействия жидкого стекла с солями щелочноземельных металлов, так и идентификации продуктов этого взаимодействия посвящено множество исследований.

В общем случае при сливании двух растворов на границе раздела фаз образуется мембрана (коллоидная пленка) из аморфных гидросиликатов щелочного металла, препятствующая дальнейшему смешению растворов, через эту пленку относительно легко диффундируют вода и ионы, не образующие труднорастворимых силикатов: ионы гидроксила, гидроксония, щелочных металлов, некрупные анионы. В результате модуль силикатного раствора повышается и возможно выпадение кремнегеля, а по другую сторону мембраны могут образовываться малорастворимые гидроксиды щелочных металлов. Эта общая картина взаимодействия тем более реальна, чем выше концентрация реагентов в растворах и чем выше модуль жидкого стекла. При смешении разбавленных растворов образование сплошных мембран маловероятно, в данном случае целесообразно говорить о параллельных реакциях взаимодействия иона щелочноземельного металла M^{2+} с силикатными ионами с образованием связей M—O—Si≡ и с гидроксильными ионами с образованием связей M—O—H. Являясь кислотой Льюиса, ион M^{2+} взаимодействует только с одной электронной парой гидроксила или кремнекислотного иона, каков бы ни был отрицательный заряд последнего. Поэтому ион M^{2+} или сшивает кремнекислородные ионы, или взаимодействует с двумя гидроксилами, давая $M(OH)_2$, или образует смешанные системы типа H—O—M—O Si≡. При этом имеют место следующие закономерности. Высокомодульные концентрированные жидкие стекла, характеризующиеся многообразием полимерных ионов и мицелл, способствуют образованию аморфных продуктов даже без признаков кристалличности. Низкомодульные разбавленные силикатные растворы, содержащие ионы (по преимуществу мономерные силикаты), более склонны к кристаллизации. В ряду Be—Ba гидроксид бария является наиболее сильным основанием и наименее склонен образовывать связи Ba–OH, поэтому образование кристаллических силикатов в этой системе наиболее вероятно. Тем не менее кристаллизация силикатов — процесс очень медленный. Практически всегда при взаимодействии ионов щелочноземельных металлов с силикатами образуются аморфные продукты нестехиометрического состава, которые невозможно зачастую трактовать как определенные химические соединения или их смесь. Нередко, однако, при осаждении силикатный модуль осадка SiO_2/MO такой же, как силикатный модуль исходного раствора SiO_2/M_2O.

Ввиду сложности процесса взаимодействия жидких стекол с растворами солей щелочноземельных металлов качество получаемых продуктов с теми или иными технологическими свойствами в очень сильной степени зависит от частных тонкостей технологии, а не только от температуры, концентрации реагентов, скорости перемешивания, порядка смешения реагентов и скорости смешения, глубины предварительной частичной нейтрализации жидкого стекла кислотой. Поэтому требования к технологическим разработкам и к соблюдению технологии весьма высоки. Так, например, для получения эффективных адсорбентов из силикатов магния, обесцвечивающих минеральные масла, осаждение силикатов из жидкого стекла проводят реакцией с $CaCl_2$ и последующим ионным обменом кальция на магний в растворе магниевых солей.

Как уже отмечалось, осадки силикатов щелочноземельных металлов содержат в большей или меньшей степени и ионы щелочного металла, и анионы соли использованного щелочноземельного металла. Они рентгеноаморфны и обнаруживают признаки кристаллизации при нагревании. Растворы щелочных силикатов эффективно взаимодействуют также со многими твердыми веществами, в состав которых входят ионы щелочноземельных металлов: различные глины, стекла, золы, шлаки и, конечно, малорастворимые соли этих металлов, такие как карбонаты, сульфаты, фосфаты, фториды, силикаты, оксиды и гидроксиды. Со всеми веществами этого типа жидкие стекла образуют твердеющие системы. Время твердения при этом широко варьируется от нуля до бесконечности. Оно существенно зависит от типа твердого вещества, типа его кристаллической структуры или степени его аморфности, от температуры процесса, степени его дисперсности, от концентрации и модуля жидкого стекла, соотношения Т:Ж.

Вязкость смеси $CaCO_3$ с низкомодульным жидким стеклом быстро растет во времени, в то время как такая же смесь с высокомодульным жидким стеклом может оставаться без видимых изменений длительное время. При модуле 2 натриевое жидкое стекло с $CaCO_3$ схватывается при 30 °С за 6 ч и при 40 °С менее чем за 2 ч; при модуле 3,3 смесь начинает схватываться при этих же температурах соответственно за 100 и за 20 ч. Такая же смесь с модулем 4 в течение длительного времени обнаруживает только признаки взаимодействия. Кальциты гораздо менее реакционноспособны по сравнению с арагонитами. Свежеосажденный мел наиболее реакционноспособен в жидкостекольных системах. При взаимодействии щелочных силикатных растворов с различными кальцийсодержащими материалами переход Ca^{2+} в раствор может предшествовать образованию силикатов кальция. В других случаях осаждение кремнезема на кальциевых поверхностях твердой фазы является первой стадией, и тогда взаимодействие реагентов в течение длительного времени ограничивается узкой зоной контакта фаз и диффузия ионов кальция оказывается лимитирующей стадией. Обновление поверхности механическими способами в таких случаях становится мощным кинетическим фактором. Некоторые сформировавшиеся в геологические эпохи кальций- или магнийсодержащие минералы столь прочно удерживают эти ионы в своей структуре, что практически инертны, и только поверхности минералов имеют сродство к кремнезему. Если при взаимодействии жидких стекол с растворимыми солями щелочноземельных металлов обнаружение и идентификация продуктов реакции является сложной и неоднозначно решаемой задачей, то в гетерогенных процессах эта проблема усугубляется.

Соединения щелочноземельных металлов во многих случаях применяют в качестве отвердителей жидкостекольных композиций. При использовании высокоактивных реагентов необходимы точная дозировка и обеспечение воспроизводимых условий смешения. Менее активные реагенты не так чувствительны к условиям, но требуются в гораздо большем количестве или с гораздо большей поверхностью. Они могут оставаться в значительных количествах в образовавшемся композиционном материале и тем влиять на его свойства. В ряде случаев использования малоактивных форм различие между отвердителем и наполнителем жидкостекольных систем оказывается чисто условным.

Взаимодействие растворов щелочных силикатов с растворимыми солями других поливалентных металлов, таких как цинк, кадмий, медь, никель, железо, марганец, свинец и другие, во многом протекает аналогично взаимодействию с солями щелочноземельных металлов. Образование студенистых осадков малорастворимых гидроксидов металлов происходит еще более легко и также способствует созданию мембран на границах смешиваемых фаз. Образование кристаллических продуктов тоже маловероятно ввиду полимерности не только анионов, но и катионов. Редкое исключение составляет относительно легко кристаллизующийся силикат меди, образующийся при взаимодействии щелочных силикатов с растворами сульфата или хлорида меди. В местах контакта фаз pH резко изменяется, так как ионы гидроксила поглощаются катионами поливалентного металла, что способствует полимеризации кремнезема. Поверхность студенистых осадков более развита и склонность к адсорбции и соосаждению различных ионов больше. Продукты взаимодействия представляют собой смесь гидроксидов, силикатов и основных солей в аморфном состоянии, причем соотношение между ними определяется теми же условиями проведения реакции. Оксиды цинка и свинца, в том числе сурик Pb_3O_4, осаждают кремнезем из растворов жидких стекол, причем их активность зависит от температурной обработки, которой они подвергались. Хорошо сформированные состарившиеся окислы большинства тяжелых металлов практически инертны в щелочных силикатных системах. С высшими окислами молибдена и вольфрама, находящимися в ионной форме молибдатов и вольфраматов, в кислых средах мономерный кремнезем образует гетерополикислоты. Полимерные и коллоидные формы кремнезема взаимодействуют с молибденовой кислотой медленней по мере образования мономерных форм, на этом основано условное деление общего содержания кремнезема в жидких силикатных системах на растворимый (α-SiO_2) и коллоидный. Хроматы и бихроматы осаждают кремнезем из растворов щелочных силикатов, при этом отмечается появление полезных технических свойств осажденных форм.

Уже упоминалось, что соли алюминия полностью гидролизуются в избытке раствора щелочного силиката. Взятые в стехиометрических соотношениях, эти реагенты образуют хлопьевидные

осадки, в которых можно предполагать присутствие силиката алюминия. Реакция в растворе между щелочными силикатами и алюминатами дает целый набор связок, обладающих ценными техническими свойствами. Кроме того, на этой реакции основано получение в автоклавных условиях малорастворимых щелочных алюмосиликатов — искусственных цеолитов, в которых ион щелочного металла легко обменивается в водных средах на щелочноземельные ионы или ионы тяжелых металлов.

Реакции жидких стекол с некоторыми металлами и металлоидами основаны исключительно на щелочных свойствах силикатных растворов, поэтому с высокомодульными стеклами они практически не протекают. Такими реакциями являются реакции диспропорционирования галогенов и серы в щелочных растворах с образованием галогенидов и гипогалогенидов и, соответственно, сульфидов и гипосульфитов. Кальций, барий и щелочные металлы восстанавливают водород из воды, и эта реакция с растворами силикатов протекает при любых pH практически до конца. Металлический цинк, алюминий, кремний в мелкодисперсном состоянии тоже вытесняют водород из воды при высоких pH, образуя твердеющие системы. В частности хорошо известны цинковые противокоррозионные покрытия по железу на жидкостекольной основе. В щелочных силикатных системах окисление цинка, кремния и алюминия может замедляться на какой-то стадии взаимодействия, при этом образуются не вспучивающиеся в дальнейшем от выделения водорода самотвердеющие системы. Подобной активностью по отношению к жидким стеклам обладают некоторые силициды, в частности силицид железа.

2.5. Высокомодульные водные силикатные системы

К высокомодульным относятся водные силикатные системы с модулем примерно выше 4. Это те силикатные системы, которые нельзя получить растворением в воде безводного силикатного стекла соответствующего модуля или растворением кремнезема в щелочах. Они нашли широкое и разнообразное применение, что с начала 1950-х гг. дало толчок к их глубокому исследованию, изучению методов их производства и контроля.

Высокомодульные щелочные силикатные системы можно условно разделить на две группы. Системы с силикатным модулем выше 25 обычно называют золями. Это чисто коллоидные растворы с частицами кремнезема определенных размеров, стабилизированные щелочами. Несмотря на полимерное происхождение, о кремнеземе уже говорят не как о полимере, а как о частицах кремнезема размерами от 2 –3 нм и выше. Другая группа образует так называемые полисиликатные растворы с модулем от 4 до 25 и является, по существу, переходной от истинных растворов к коллоид-

ным системам. Как отмечалось, растворы щелочных силикатов с модулем даже ниже 2 содержат сложные полисиликатные анионы. Это тем более справедливо для высокомодульных систем, где доля полисиликатных ионов высока. Поэтому название «полисиликатные растворы», не отражая нового их качества, является условным. Полисиликатные растворы натрия или калия характерны неустойчивостью по отношению к гелеобразованию или коагуляции. Устойчивость таких систем, помимо других факторов, зависит от концентрации кремнезема в системе. Время жизни полисиликатных растворов может быть настолько мало, что вынуждает использовать их по месту производства или производить на месте потребления.

Применение водорастворимых силикатов основано главным образом на использовании свойств кремнеземной составляющей, в то время как катионы могут быть или заменены один другим, или выведены в конечном продукте из системы, что происходит во многих случаях применения силикатов четвертичного аммония. Технологические свойства водных растворов, богатых кремнеземом, существенно отличаются от свойств низкомодульных систем, так же как и свойства композиций, образующихся в результате высыхания или твердения полисиликатных растворов и золей. Поэтому высокомодульные системы имеют свои особые области применения, расширяющие возможности использования водных щелочных силикатов в хозяйственной деятельности.

2.5.1. Полисиликаты щелочных металлов

Если вслед за Айлером [2] полагать, что кремнезем в щелочном растворе с модулем 2 находится в истинно растворенном неколлоидном состоянии, а все содержание кремнезема в растворах сверх модуля более 2 имеет коллоидный характер, то окажется, что в области полисиликатных растворов коллоидный кремнезем составляет от 50 до примерно 92% от общего содержания кремнезема. Размер частиц коллоидного кремнезема и степень их обводненности может быть существенно разной в растворах одного и того же состава и зависит от способа получения.

В монографии [2] указывается, что растворы полисиликата натрия с модулем 4—6 можно получить добавлением раствора жидкого стекла к концентрированному золю кремнезема с размерами частиц 5—25 нм и концентрация кремнезема в растворе может достигать 20% SiO_2. При этом на начальных стадиях процесса наблюдается гелеобразование, но при старении или непродолжительном нагревании раствор становится прозрачным с невысокой вязкостью. Длительного хранения или нагревания такие растворы не выдерживают, в них выделяется кристаллический осадок. При использовании вместо золя растворов кремневой кислоты с низкой молекулярной массой получают растворы полисиликатов натрия

с более высокими модулями. Растворы полисиликатов калия проявляют несколько большую стабильность. Использование 30% SiO_2 золей и растворов силиката калия с модулем 3 позволяет получить полисиликатные растворы с модулем от 10 и выше, но приливание раствора силиката натрия к такому золю приводит к немедленному загустеванию системы. Вязкий раствор полисиликата калия с модулем около 6 образуется также при осторожном нагревании раствора силиката калия с аморфным кремнеземом.

Нами были получены растворы полисиликатов калия путем приливания по каплям концентрированного раствора KOH к кремнезолю с концентрацией SiO_2 около 24% при интенсивном перемешивании. Диаметр частиц в исходном золе был около 14 нм. Растворы с модулем меньше 10 к окончанию приливания щелочи становились молочного цвета, но через 6—24 ч восстанавливали прозрачность. Кинематическая вязкость измерялась в день получения раствора.

Результаты исследования полученных растворов представлены в табл. 10. Обнаружено, что многие свойства раствора непрерывно меняются, т. е. растворы представляют собой «живущие» системы. Динамика происходящих изменений в системе прослеживалась путем измерения во времени pH раствора, его вязкости, концентрации растворимого кремнезема (α-SiO_2, масс. %), определяемой фотоколориметрическим методом [26], снятия ИК-спектров раствора и получения на электронном микроскопе снимков дисперсной фазы раствора, адсорбированной на пленке.

Таблица 10. **Свойства растворов полисиликатов калия**

№ опыта	Модуль n	Массовая доля, %		Плотность, г/см^3	pH после старения	Кинематическая вязкость, м^2/с·10^6	Время гелеобразования, сут
		SiO_2	K_2O				
1	3,9	18,7	7,6	1,223	11,4	2,5	∞
2	5,2	19,8	6,0	1,219	11,3	2,5	34
3	6,5	20,5	5,0	1,217	11,2	2,5	12
4	19,3	22,6	1,8	1,175	11,1	2,4	14
5	38,8	22,3	0,9	1,165	10,8	2,2	30
Исходный золь	106	23,6	0,35	1,164	9,4	2,15	∞

Изменение концентрации растворимого кремнезема (α-SiO_2) в системе при ее старении, а также изменение pH раствора приведено на рис. 35 *а, б*. Во всех случаях содержание α-SiO_2 на ранних стадиях процесса взаимодействия золя и щелочи после их смешения больше, чем на более поздних стадиях. Характер изменения концентрации растворимого кремнезема носит, таким образом, экстремальный характер. Поверхность дисперсной фазы со временем возрастает, а не уменьшается. Узкая полоса поглощения в ИК-спектре с минимумом 1140—1150 см$^{-1}$, характерная для термически обработанного безводного золя, практически исчезает

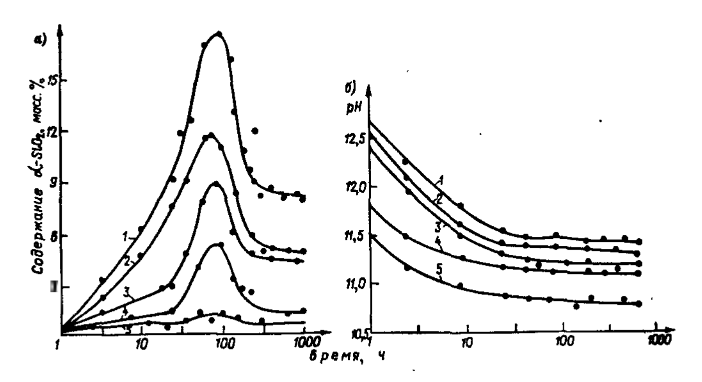


Рис. 35. Изменение $\alpha = SiO_2$ (*а*) и рН (*б*) при старении калиевых полисиликатных растворов
Модуль раствора: *1* — 3,9; *2* — 5,2; *3* — 6,5; *4* — 9,3; *5* — 38,8

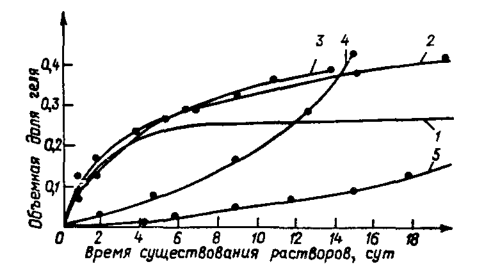


Рис. 36. Кинетика гелеобразования в растворах полисиликатов калия с разными модулями (см. рис. 35)

для низкомодульных полисиликатных растворов и примерно к времени достижения максимума, смещаясь в низкочастотную об ласть и расширяясь, охватывает диапазон 980—1110 $см^{-1}$. На бо лее поздних стадиях старения эта широкая полоса поглощени сужается, и ее минимум охватывает область 1040—1100 $см^{-}$

Не углубляясь в детали результатов проведенного исследова ния, остановимся только на сущности происходящих при жизн полисиликатных растворов процессов. При добавлении щелоч к золю она быстро усваивается, так что рН раствора не соответ ствует концентрации прибавленной щелочи, но растворимые фор мы кремнезема начинают возрастать гораздо позже. Вероятн прибавленная щелочь переводит золь в раствор в форме, близко к мономерной. При достаточно высокой концентрации низкопол мерных форм кремнезема усиливаются их конденсация и гидроли это высвобождает гидроксильные ионы, которые снова вступаю в реакцию растворения исходного золя. Этот процесс в итоге пр водит к образованию фазы полимерного кремнезема, которая от личается от исходной более высокой степенью гидратации. По верхность вновь образующейся фазы гидратированного кремнез ма велика, и поэтому удельная поверхность кремнезема расте

По нашим расчетам, 1 моль OH^- ионов переводит в раствор примерно в 2 раза больше молей SiO_2. Частицы новой фазы не увеличиваются до больших размеров, а, как это свойственно самопроизвольно образующимся кремнезолям, останавливаются в росте, достигнув порядка 5—7 нм. Фазу, сформированную из таких частиц, можно видеть на снимках с электронного микроскопа.

Термодинамической основой такого процесса перехода от безводных форм к гидратированным является повышенная растворимость безводных золевых частиц по отношению к гидратным формам полимерных силикатов. Поверхность вновь образующейся фазы, по нашим оценкам, составляет 1500—2000 $м^2/г$. Скорость процесса затухает в течение 1—5 сут в связи с уменьшением рН раствора и появлением отрицательных зарядов на вновь образующейся поверхности или, иными словами, за счет адсорбции гидроксильных ионов на растущей фазе. Описываемый процесс соответствует многочисленным наблюдениям при определении растворимости кремнезема в щелочных средах, когда во многих случаях равновесная концентрация кремнезема устанавливается сверху, т. е. со стороны пересыщенных растворов. Такого же рода процесс происходит при гидратации цементных фаз, где раствор оказывается пересыщенным по отношению ко вновь образующимся гидратным формам силикатов. В высокомодульных полисиликатных системах к моменту затухания процесса большая часть кремнезема остается в исходном безводном состоянии. Таким образом, полисиликатный раствор, образованный добавлением к золю концентрированной щелочи, состоит из уменьшившихся в размерах частиц исходного золя, высокодисперсной фазы гидратированного кремнезема с размерами частиц не выше 5—7 нм и кремнезема, находящегося в растворе в виде ионных олигомерных форм.

Плотные, не растрескивающиеся при высыхании пленки и блоки из высокомодульных силикатных систем можно получить, по Айлеру, подбором частиц кремнезема разных размеров, скрепляемых этим растворенным кремнеземом, располагающимся в пустотах. Описанный процесс растворения золей в растворах щелочей следует принимать во внимание при составлении таких композиций.

Растворение активных форм кремнезема в щелочах при повышенных температурах должно протекать, видимо, иным образом, и свойства образующихся систем будут иными. Упоминавшиеся выше вязкие растворы полисиликатов калия, образованные при температурах около 100 °С растворением аморфного кремнезема, отличаются от рассмотренных нами именно величиной вязкости. Растворы полисиликатов натрия или калия, полученные добавлением к низкомодульному раствору в рассчитанном количестве катионитов в кислотной форме, будут лишены негидратированной части кремнезема, а самопроизвольно образовавшаяся высокодисперсная фаза гидратированного кремнезема будет иметь значительно более высокую концентрацию, что должно повлиять на вязкость системы и ее устойчивость к гелеобразованию. Срок

жизни таких полисиликатных растворов, особеиио высокомодульиых должен уменьшаться.

Жизнь полученных нами растворов полисиликатов калия не заканчивается растворением части кремнезема и переходом его в гидратированные формы, что происходит в течение нескольких суток. Позднее начинают развиваться процессы гелеобразования, и система теряет текучесть, что фиксировалось нами измерением вязкости системы, изменение которой отражало процессы гелеобразования. Растворы, будучи маловязкими, длительное время сохраняли ньютоновский характер течения. В связи с этим изменение вязкости в процессе гелеобразования трактовалось с позиции классических представлений, разработанных Эйнштейном. Образование цепочек взаимодействующих частиц кремнезема, ветвясь и разрастаясь, создает вместе с гидратными оболочками относительно неподвижные области, которые, увеличиваясь в объеме, приводят к застудневанию, которое наступает, когда фаза геля приближается к половине общего объема системы. Рассчитав по величине вязкости долю объема фазы геля, мы получили кинетику гелеобразования, представленную на рис. 36.

Обращает на себя внимание различный характер кривых для низкомодульных и высокомодульных растворов. Высокомодульные системы сохраняют кинетику, характерную для золей. Для них скорость образования геля примерно пропорциональна поверхности фазы геля, следовательно с ростом поверхности скорость непрерывно нарастает. Константа скорости гелеобразования зависит от ионной силы раствора и увеличивается с уменьшением модуля раствора. Низкомодульные системы имеют затухающую кинетику, а высокощелочные системы оказываются стабильными. Между стабильными золями и стабильными низкомодульными растворами находится область наименее устойчивых растворов. Следует иметь в виду, что исследованные нами системы не были свободны от ионов натрия. Полисиликаты натрия менее устойчивы по отношению к кристаллизации или гелеобразованию, чем калиевые, особенно в области высоких pH. Для проявления бóльшей устойчивости калиевых систем они должны быть достаточно чистыми от натрия.

Нами исследована зависимость свойств полисиликатных растворов от концентрации при одном и том же модуле (табл. 11). Растворы были получены разведением дистиллированной водой калиевого жидкого стекла модуля 3,31 и концентрации 21,6% SiO_2 с последующим добавлением натриевого кремнезоля до общего модуля 5 при комнатной температуре. Старение растворов длилось 1 сут. Кинематическую вязкость измеряли иа шестой день после получения раствора.

При хранении в наименее концентрированном растворе выпадает небольшой осадок, и процесс загустевания визуально ближе к коагуляции. Вероятно, образование осадка приводит к снижению содержания α-SiO_2. Как следует из табл. 11, использование разбавленного жидкого стекла при образовании полисиликатного

Таблица 11. Свойства полисиликатных растворов разной концентрации

Массовая доля, %			Плотность, г/см³	α-SiO_2, %	pH	Кинематическая вязкость, $м^2/с \cdot 10^{-6}$	Время гелеобразования, сут
SiO_2	K_2O	Na_2O					
12,7	3,82	0,10	1,155	7,60	11,36	1,9	93
15,6	4,70	0,13	1,191	9,25	11,36	3,0	84
17,6	5,31	0,15	1,226	9,33	11,36	4,4	43
19,1	5,76	0,16	1,242	9,08	11,36	4,7	27
20,3	6,10	0,17	1,259	9,00	11,36	8,2	17
21,6	10,2	—	1,300	19,5	11,78	14,2	—
18,3	—	0,78	1,124	0,78	10,77	1,8	

Примечание. В последних двух строках приведены физико-химические характеристики использованного калиевого жидкого стекла и натриевого кремнезоля.

Таблица 12. Свойства растворов полисиликатов лития

Модуль n	Массовая доля, %		Плотность, г/см³	Вязкость, сПа·с	pH	Срок хранения при 25 °С, мес
	SiO_2	Li_2O				
4,8	20	2,1	1,17	1,2	11,0	12
8,5	20	1,2	1,17	0,8	11,0	12

раствора практически ие меняет таких характеристик, как содержание α-SiO_2 и pH раствора, что косвеино свидетельствует о иеизменности полимерного состава. Вязкость полисиликатного раствора меняется симбатио с изменением вязкости жидкого стекла при разбавлении.

Литиевые полисиликатные растворы существенно отличаются по свойствам (табл. 12). Они могут быть получены во всем диапазоне модулей добавлением LiOH к раствору поликремневой кислоты, или к кремнезолю, или к суспензии геля кремнезема, если системы свободны от других катионов. Образующаяся густая масса за несколько часов при комнатной температуре самопроизвольно разжижается, образуя устойчивые растворы. При длительном нагревании этой массы разжижения не наступает.

Помимо высокой устойчивости, литиевые растворы гораздо более совместимы с водорастворимыми органическими веществами, чем натриевые или калиевые. Айлером исследованы состарившиеся в течение недели системы водных полисиликатов лития, полученные смешением растворов низкомолекулярной кислоты и гидроокиси лития. В этих системах определяли изменение содержания растворимого кремнезема во времени. По скорости взаимодействия полисиликатов лития с молибденовой кислотой было определено, что размер коллоидных частиц, самопроизвольно образовавшихся при получении полисиликатов, увеличивается с возрастанием модуля. Эта связь прослеживается до модуля 10. Отсюда следует, что

в низкомодульных полисиликатных системах размер частиц определяет равновесие в системе с данной щелочностью. Негидратированной частице кремнезема диаметром 0,9 нм соответствует число атомов кремния 8, для диаметра 1,5 нм — 40, для 3 нм — 300. Степень полимеризации кремнезема с возрастанием диаметра частицы растет чрезвычайно быстро, и здесь, на переходе к коллоидным системам, утрачивается однозначная определенность между составом раствора и размером частиц кремнезема.

В отличие от Айлера, нами был получен ряд полисиликатных растворов лития растворением в щелочи высокополимерных форм кремнезема: различных золей и аэросила с удельной поверхностью 175 $м^2/г$, а также растворением щелочи в золях. Золи имели средний диаметр частиц 10—13 нм и были стабилизированы натриевой или литиевой щелочью. После смешения компонентов образовывалась густая масса, которая разжижалась на 2—4-е сутки старения при комнатной температуре. На 3—5-е сутки раствор полисиликата из золей просветлялся до небольшой опалесценции, а из аэросила - оставался непрозрачным молочного цвета, т. е. состоял из слишком крупных частиц. Все растворы содержали 20 масс. % SiO_2.

Растворы полисиликатов, полученные из золей, анализировали на содержание SiO_2 по двум методикам. Титрованием соляной кислотой с NaF (см. 4.2.1) находили содержание золевой составляющей SiO_2 в растворе. Предварительным титрованием этим методом исходных золей было определено, что хорошо сформированные частицы золя не титруются и содержание растворенного SiO_2 в исходных золях не превышает 0,2 масс. %. По известной методике определения SiO_2 с образованием желтого кремнемолибдатного комплекса снимали кинетическую кривую образования этого комплекса в состарившихся растворах полисиликатов за первые 30 мин реакции. С молибдатом кремнезем взаимодействует только в мономерной форме, поэтому полученная кинетическая кривая представляет суммарный результат взаимодействия молибдата с мономерным кремнеземом, бывшим в растворе и деполимеризовавшимся за время реакции. Константы скорости деполимеризации различных полимерных форм по реакции первого порядка собраны Айлером [2]. Из их анализа следует, что различные формы кремнезема со степенью связности 2, силоксановые связи которых практически равнодоступны для атаки реагентами, вступают в реакцию с молибдатом за первые 5—10 мин реакции. Действительно, по истечении этого времени скорость образования желтого комплекса стабилизируется, и ее легко зафиксировать по кинетической кривой. Это дает возможность сосчитать константу скорости реакции первого порядка взаимодействия оставшегося высокополимерного кремнезема с молибдатом, рассчитать начальную концентрацию этих полимеров и по константе скорости оценить степень их полимерности. Таким образом, весь кремнезем в растворе полисиликата можно количественно расчленить на три

составляющие: α-SiO_2 — мономерный кремнезем, цепочечные и цикличные олигомеры; γ-SiO_2 — остатки золя, не титрующиеся с NaF; β-SiO_2 — вновь образовавшиеся в результате взаимодействия золя со щелочью высшие полимеры. Их относительное содержание приведено в табл. 13.

Таблица 13. Полимерный состав растворов полисиликатов лития

Вид использованного кремнезема, средний диаметр частиц	Модуль раствора	Содержание форм кремнезема, масс %			Степень полимерности β-SiO_2, l
		α-SiO_2	β-SiO_2	γ-SiO_2	
Na-золь 10,7 нм	4,0	76,3	17,3	6,4	76
Li-золь 12,8 нм	4,8	66,1	12,4	21,5	133
Li-золь 10,3 нм	4,8	69,0	14,0	17,0	138
Na-золь 10,7 нм	4,8	65,0	15,0	20,0	81
Li-золь 12,8 нм	8,5	28,4	12,1	59,5	131
Li-золь 10,3 нм	8,5	33,0	7,2	59,8	102
Na-золь 10,7 нм	8,5	27,4	19,3	53,0	104

Так же как и при растворении золей в калиевой щелочи (см. рис. 35), содержание α-SiO_2 в первый период оказывается значительно выше, чем в последующем, и в течение 100 сут наблюдаются затухающие колебания α-формы кремнезема. Видимо, растворение золя в щелочи идет через образование мономеров в растворе, которые со временем полимеризуются, но, в отличие от золя, при комнатной температуре сохраняют гидратированную форму и легко титруются с NaF. Все синтезированные растворы полисиликатов лития сохраняются больше года. Таким образом, растворы полисиликатов лития, приготовленные из высокополимерных форм кремнезема, при комнатной температуре отличаются от растворов, приготовленных из малополимерной кремневой кислоты, наличием золевой составляющей, которая длительно сохраняется в растворе.

В реальной технологической практике для натриевых и калиевых систем существует также множество экспериментальных данных, показывающих, что даже при модулях еще более низких, чем модули полисиликатных растворов, размер и состояние коллоидных частиц могут быть различны.

Литиевые полисиликатные растворы используются главным образом в качестве связующего в цинковых антикоррозионных покрытиях, обеспечивая устойчивость красок и длительность их хранения. Кроме того, эти растворы пригодны для нанесения тон-

ких кремнеземных пленок на различные поверхности, в том числе на поверхности стекол оптических приборов. Гидроокись лития, а также силикат или полисиликат лития полезны как добавка к натриевым или калиевым силикатным системам, модифицируя их свойства. Одним из таких свойств является устойчивость полисиликатной системы, которую часто требуется менять в ту или иную сторону в различных технологиях. С этой целью был опробован ряд добавок к растворам полисиликата калия и исследовано изменение кинематической вязкости растворов во времени (рис. 37). Введение катионов тетраэтиламмония (ТЭА) резко увеличивает устойчивость полисиликатной системы по отношению к гелеобразованию. В малых дозах бромиды и гидроксиды ТЭА малоразличимы по эффекту действия. В больших дозах они перестают быть эквивалентными, так как бромиды значительно увеличивают ионную силу раствора и тем понижают стабилизирующее действие катионов. Гидроксиды четвертичного аммония в отличие от бромидов усваиваются полисиликатной системой, несколько понижая ее общий модуль, но не влияя на стабилизирующий эффект. Среди органических катионов тетраэтиламмоний не является наилучшим по своему действию. Айлер приводит ряд других, более сложных катионов, которые можно вводить в значительно меньших пропорциях, доводя отношение $SiO_2/(R_4N)_2O$ почти до 10^3, для достижения того же результата. На основе некоторых силикатов четвертичного аммония приготавливают устойчивые полисиликатные растворы, которые могут быть высушены с образованием аморфных порошков, имеющих модуль до 20. Такие порошки способны

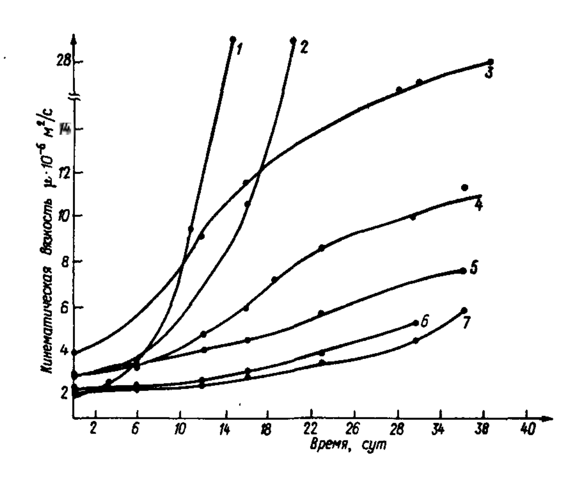


Рис. 37. Изменение кинематической вязкости растворов полисиликатов калия (% SiO_2) с модулями 5 и 10 во времени при добавлении тетраэтиламмония в виде бромида (Б) или 30% раствора гидроксида (Г)

1 — $n=10$ без добавки; *2* — $n=5$ без добавки; *3* — $n=5+5\%$ Б; *4* — $n=5+1\%$ Б; *5* — $n=5+1\%$ или 5% Г; *6* — $n=10+1\%$ Б; *7* — $n=10+1\%$ Г

быстро растворяться в воде, образуя вновь полисиликатный раствор. Это означает, что в таких системах процессы агрегации частиц кремнезема не происходят при любых концентрациях последнего. В некоторых модификациях содержание SiO_2 в водорастворимых порошках превышает 70 масс. %.

Необходимо отметить, что близкие по химической природе третичные амины, в том числе такие, как триэтаноламин, обладают очень слабым стабилизирующим действием. Видимо, для стабилизации отрицательно заряженных мицелл кремнезема в полисиликатных растворах важна именно ионная форма. Более подробно полисиликатные системы на органических основаниях рассматриваются в разделе 2.6. Гликоли, такие как этиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, добавленные в малых количествах (менее 1%), мало влияют на скорость гелеобразования, а в больших дозах (около 5%) существенно ускоряют образование геля.

2.5.2. Золи

Наиболее высокомодульными щелочными силикатами являются стабилизированные кремнезоли. Это дисперсные системы с низкой вязкостью и клейкостью. Раствор с содержанием SiO_2 более 10% при размерах частиц до 7 нм прозрачен, выше 50 нм — молочный; выше 100 нм наблюдается седиментация. Точка нулевого заряда частиц кремнезема находится в области pH, близкой к двум, и в щелочных средах заряд частиц отрицателен. Отрицательный заряд частиц можно рассматривать как результат адсорбции гидроксильных ионов на кремнеземе или как результат взаимодействия поверхностных групп $\equiv Si—OH$ с ионами гидроксила:

$$\equiv SiOH + OH^- \rightarrow H_2O + \equiv SiO^-.$$

Хемосорбция многозарядных катионов иа частицах способна изменить не только величину заряда поверхности, но и ее знак. Заряд частиц придает стабильность частицам, предотвращая их взаимодействие.

Поскольку золь представляет собой также насыщенный при том или ином pH раствор кремнезема, необходимо сказать о его растворимости. Аморфный кремнезем растворяется в воде при 25 °С в количестве 0,0070—0,0150%. Такая разница (более чем в два раза), обусловливается различием состояния поверхности и микропримесями. Растворимость кристаллических форм существенно ниже. Минимуму растворимости отвечает pH несколько больше семи. В этом случае в равновесии с аморфным кремнеземом находится практически мономерная неионизированная форма кремнезема, поскольку концентрации ионных форм, определенные по известным константам диссоциации $Si(OH)_4$, по порядку величин несопоставимы. С увеличением pH до 10 растворимость кремнезема повышается за счет именно ионных форм в соответ-

ствии с термодинамическими константами равновесия. С ростом температуры растворимость SiO_2 растет, увеличиваясь в интервале от 25 до 100 °С примерно в 3 раза, и может быть описана уравнением $\lg C = -810/T + 4{,}82$, где T – абсолютная температура; C — концентрация SiO_2, мг на 1 кг раствора. При температуре выше 200 °С растворимость кремнезема понижается в связи с медленной кристаллизацией аморфного кремнезема в гидротермальных условиях. Гидратированные формы кремнезема имеют существенно меньшую растворимость, чем безводные или гидратированные только с поверхности. Это изменение можно примерно оценить из сопоставления растворимости кремнезема (% SiO_2) различной степени гидратации [2]:

$SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$—0,0018; $SiO_2 \cdot 2{,}0H_2O$—0,0044; $SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O$—0,0058; $SiO_2 \cdot 1{,}0H_2O$ 0,0061; $SiO_2 \cdot 0{,}5H_2O$—0,0120.

Гидратированные формы кремнезема образуются при температуре ниже 70 °С. Растворимость кремнезема, как и других веществ, зависит от кривизны поверхности. Увеличение растворимости с кривизной особенно велико для частиц малых размеров (меньше 2—3 нм) и падает до нуля для частиц диаметром больше 15—20 нм. Скорость растворения кремнезема в воде в области рН 3–7 пропорциональна концентрации ионов гидроксила, но при более высоких рН эта связь ослабевает.

И на скорость растворения, и на растворимость кремнезема сильно влияет присутствие ионов алюминия, в меньшей степени — ионов Fe(III). Если не рассматривать экзотические способы образования золей (такие как диспергирование гелей или пирогенного кремнезема в слабых щелочных растворах), то основным способом производства золей нужно считать полимеризацию мономерного кремнезема, который можно получить, например, пропуская раствор силиката через слой катионита в H^+-форме. Эта полимеризация или, точнее, поликонденсация с образованием силоксановой связи, происходит при участии ионных форм:

$$\equiv SiOH + {}^{-}OSi\equiv \rightarrow OH^- + \equiv Si-O-Si\equiv;$$
$$\equiv SiOH + OH^- \rightarrow H_2O + \equiv SiO^-.$$

Уже при низких степенях полимеризации происходит образование циклических форм, сшивание циклов в параллельных плоскостях и появление объемных структур с последующим ростом до образования дисперсной частицы кремнезема. В общем случае образовавшиеся частицы взаимодействуют друг с другом в зависимости от условий, приводя к коагуляции кремнезема или образованию геля. Если агрегирование частиц предотвратить тем или иным способом, то они будут продолжать расти до некоторой величины. Этого можно добиться, не допуская возрастания концентрации электролита в растворе выше 0,05—0,1 н и повышая рН раствора до 8—9 добавлением щелочи. Так как при полимеризации мономерного кремнезема образуются частицы разных размеров, главным образом 1–2 нм, то после исчерпания мономера в системе станут заметными процессы укрупнения частиц из-за различия в их растворимости: мелкие частицы растворяются, а крупные увеличиваются в размере. Это будет продолжаться до тех пор, пока не останутся частицы кремнезема, весьма мало различимые по растворимости, т. е. по размерам. Табл. 14 дает представление о размерах частиц кремнезема, полученных при различных условиях.

Таблица 14. Рост частиц кремнезема при нагревании 4%-ного золя кремневой кислоты, стабилизированного NaOH при рН 8—10 [2]

Температура, °С	Время нагревания	Модуль n	Удельная поверхность, $м^2/г$	Диаметр частиц, нм
80	1 ч	100	600	5
85	6 ч	64	510	6
95	5 ч	100	420	7
100	30 мин	80	350	8
160	3 ч	85	200	15
270	3 мин	85	200	15
200	3 мин	90	271	10
295	10 мин	85	78	36
295	30 мин	85	—	64
340	3 ч	Следы Na_2O	—	88
340	6 ч	То же	—	105
350	3 ч	»	20	150

Данные, приведенные в табл. 14, показывают, что размер образующихся частиц зависит прежде всего от температуры. При низких температурах (ниже 25 °С) медленный рост частиц продолжается несколько месяцев, и размер частиц в конечном итоге не превышает 6 нм. Получение крупнодисперсных золей требует высокой температуры и низкой щелочности. Если щелочность становится выше допустимой, то при $t > 300$ °С в автоклаве образуются кристаллы кварца. При формировании золя необходимое время нагревания с увеличением температуры падает и в дальнейшем рост частиц останавливается. При заданной температуре увеличение щелочности системы приводит к уменьшению конечных размеров частиц. Выше 80 °С частицы кремнезема получаются практически безводными с плотностью около 2,2 $г/см^3$, в то время как при низких температурах полимеризующийся кремнезем продолжает оставаться гидратированным изнутри.

Основные технологические приемы производства золей сводятся к следующему. При получении мономерного кремнезема через ионообменник пропускают разбавленный раствор силиката натрия (<4% SiO_2), и в дальнейшем требуется его концентрирование, что

достигается выпариванием. Эту операцию сочетают с выращиванием золя до нужных размеров. Для этого в малой части раствора кремнезема при выпаривании формируется золь с частицами небольшого размера. Затем к этому золю непрерывно по мере испарения воды добавляют исходный раствор малополимеризованного кремнезема (золь-питатель), который получается на выходе из ионообменника после добавления небольшого количества щелочи. За счет различия в растворимости частиц разного размера вновь вводимый кремнезем переосаждается на крупных, ранее сформировавшихся частицах. Следовательно, скорость выпаривания должна быть соразмерна скорости роста частиц. Если золь-питатель вводят стабилизированным щелочью, то pH раствора по мере выпаривания увеличивается и рост частиц прекращается. Чтобы избежать этого, для выращивания крупнодисперсных золей в золь-питатель щелочь не добавляют; тогда pH в выпариваемой системе меняется незначительно. Скорость подачи золя-питателя регулируется обычно по программе в соответствии с меняющейся в системе концентрацией кремнезема и его поверхностью, чтобы предотвратить возникновение новых центров роста. Подобным способом, не прибегая к автоклаву, удается получать золи с частицами до 100 нм. Повышая температуру выращивания, можно довести размеры частиц кремнезема до 150 нм. Золь при таком способе выращивания имеет узкий спектр по размерам частиц.

Получение растворов кремневой кислоты, из которых выращивают золь, возможно различными путями. При этом в качестве сырья большей частью желательно использование растворов жидкого стекла — дешевого продукта, выпускаемого в большом количестве. Помимо описанного выше использования катионитов, удаление ионов натрия возможно путем электролиза растворов силикатов с ртутным катодом. Согласно Вейлу [13], электролиз концентрированных растворов провести не удается, необходимо их разбавление, следовательно, и последующая выпарка. Возможно также получить золи нейтрализацией растворов щелочных силикатов кислотами с последующим электродиализом. Образующиеся при этом кислоту и щелочь можно вновь употреблять для приготовления раствора силиката и его нейтрализации.

Существует множество модификаций и сочетаний этих основных приемов: ионный обмен, нейтрализация раствора силикатов, выращивание. Так как устойчивость образующегося золя зависит от концентрации электролитов в растворе и от его собственной концентрации, то удаление электролита необходимо сочетать с добавлением новых порций питателя. При необходимости получения очень чистых золей, свободных от примесей, главным образом от посторонних катионов, используются другие методы получения растворов кремневой кислоты. Это гидролиз $SiCl_4$ с последующим удалением образующейся HCl, гидролиз алкилсиликатов в водно-органических смешанных растворах. Очень чистые кремнезоли образуются при прямом взаимодействии порошка металлического кремния с водой, только необходимо предварительно убрать оксидную пленку с поверхности кремния плавиковой кислотой. Специфические золи, не способные к гелеобразованию, можно получить прямым диспергированием различных пирогенных кремнеземных материалов. Концентрирование золя обычно производится выпаркой, но возможны и другие способы, такие как центрифугирование, ультрафильтрация через различные мембраны. Ультрафильтрация — наименее энергоемкий метод концентрирования. Он легко сочетается с удалением посторонних электролитов из золя при добавлении воды в фильтрующийся золь так, чтобы по мере увеличения концентрации золя концентрация электролита падала. Современные методы изготовления прочных мембран с высокой однородностью пор дают возможность производительно вести процесс. Повышение температуры способствует увеличению производительности фильтра. Даже небольшие примеси микрогеля кремнезема, меньше 0,5% от общего его содержания, уменьшают производительность мембраны наполовину. В проведенных нами опытах по ультрафильтрации на ацетатцеллюлозных мембранах золей со средним диаметром частиц 9 нм, стабилизированных калиевой щелочью до модуля 95, был получен золь 30% SiO_2, причем содержание щелочи в фильтрате составляло 10% от исходной величины, а кремнезема — меньше 5%.

Стабилизация золей, как уже говорилось, производится добавлением щелочи или аммиака с целью создания отрицательного заряда, препятствующего агрегации частиц. Оказалось, что крупнодисперсным золям (более 150 нм в диаметре) требуются следовые количества щелочи, чтобы препятствовать слипанию частиц. Чем выше дисперсность, тем более щелочная среда требуется для стабилизации коллоидной системы. Эта взаимосвязь есть продолжение рассмотренной ранее зависимости размера коллоидных частиц в равновесных полисиликатных растворах от модуля. Отсюда одной из трудных задач оказалось получение стабильных концентрированных ($\approx$20% SiO_2) золей с размерами частиц меньше 5 нм, поскольку их тенденция к самопроизвольному росту и гелеобразованию весьма высока. Необходимость получения таких дисперсий вытекала из решения ряда практических задач. Помимо специальных технологий производства, такие золи требуют очистки от солей, так как их присутствие влияет на заряд частиц и взаимодействие зарядов.

На рис. 38 приведена зависимость плотности ионного заряда на коллоидных частицах кремнезема от pH раствора при различных концентрациях постороннего электролита. Плотность ионного заряда не зависит от размера частиц, если последние хорошо сформированы при температуре выше 80 °C и не обладают микропористостью. Катионы создают внешнюю обкладку двойного электрического слоя коллоидной частицы и часто составляют как бы ионную пару на поверхности. Если размеры противоионов велики, как у катионов четвертичного аммония, то при представленной

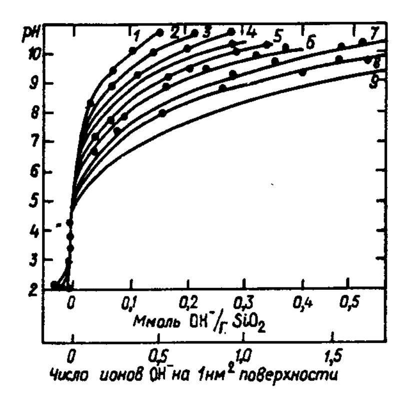


Рис. 38. Зависимость плотности заряда на поверхности коллоидного кремнезема от pH раствора и концентрации электролита [2]

Концентрация NaCl, моль/дм³: *1* — 10^{-4}; *2* — 10^{-3}; *3* — $4\cdot10^{-3}$; *4* — 10^{-2}; *5* — $4\cdot10^{-2}$; *6* — 10^{-1}; *7* — $4\cdot10^{-1}$; *8* — 1,0; *9* — 4,0

на рис. 38 плотности зарядов коллоидных частиц и большом ра диусе слабополяризуемых катионов возникает дополнительная сте рическая стабилизация дисперсий. В этом видится одна из причи высокой эффективности катионов четвертичного аммония при ста билизации дисперсий. Поскольку поверхность гидратированны изнутри, т. е. образованных при температуре ниже 80 °С, золей выше, чем плотных, сформированных при высокой температур частиц, то для стабилизации последних требуется меньше щелочи чем для первых. В технологии растворов силикатов известно, что при введении реагентов в систему не удается полностью избежат локальных явлений, связанных с высокой скоростью реакций по сравнению со скоростью гомогенизации. Это обстоятельство спра ведливо также для золей: при стабилизации их щелочью обяза тельна высокая скорость перемешивания. Избыток стабилизатора понижает устойчивость системы и увеличивает ее вязкость.

Выпускаемые промышленностью золи характеризуют по иным параметрам, чем те, что приняты для растворов жидкого стекла Общее содержание кремнезема определяют стандартными анали тическими методами. Другой важнейшей характеристикой яв ляется размер частиц. Так как технология изготовления золей позволяет получать золи, достаточно однородные по размерам, то ограничиваются обычно определением среднего диаметра части или связанной с ним удельной поверхности, принимая плотност кремнезема в частицах 2,2 г/см³. Размеры частиц можно оценит по величине поглощения монохроматического света, например пр длине волны 400 нм. Для золей с концентрацией кремнезема мене 5% и размером частиц более 20 нм справедливо линейное соот ношение между оптической плотностью lg (I_0/I_1) и процентны

содержанием кремнезема, причем угол наклона линии зависит от размера частиц (здесь I_0 и I_1 — соответственно интенсивность падающего и прошедшего через кювету света). Имея такой калибровочный график, можно по оптической плотности и содержанию кремнезема в золе определить размер частиц. Наиболее часто используется для определения поверхности золя метод титрования его щелочью в интервале pH 4,0—9,0, основанный на постоянстве плотности ионного заряда на поверхности частиц разных размеров.

Навеску золя, содержащую точно 1,5 г SiO_2, разбавляют очищенной от CO_2 водой при комнатной температуре и подкисляют соляной кислотой до pH≈3. Затем разбавляют до объема 135 мл, добавляют 30 г кристаллической NaCl и перемешивают. Сразу же после растворения, приливая 0,1 н NaOH, доводят pH до 4,0 и титруют со стеклянным электродом, пригодным для высокого содержания натрия, до pH 9,0, сохраняющегося в течение примерно 1 мин. Удельная поверхность (м²/г), приведенная к методу БЭТ, рассчитывается по уравнению [2]: $A=26{,}4\,(v-v_1)$, где v — объем раствора 0,1 н NaOH, см³, необходимый для титрования золя, содержащего 1,500 г SiO_2, при pH от 4,0 до 9,0; v_1 — объем щелочи, пошедшей на титрование в холостом опыте, не содержащем золя.

Существуют разновидности метода определения поверхности золя путем титрования, тогда расчетное уравнение изменяется в каждом случае, а значения коэффициентов корректируются по экспериментальным данным. Возможно, в целях уточнения метода, введение поправок в расчет на растворимый кремнезем [2], т. е. на те формы SiO_2, которые не входили в дисперсную фазу. Распределение частиц по размерам находят при необходимости с помощью электронного микроскопа или методом ультрацентрифугирования.

В производстве золей важной характеристикой, определяющей устойчивость системы, является концентрация посторонних электролитов (сверх концентрации, которая обусловлена введением стабилизирующей щелочи). Общую концентрацию электролитов находят по удельной электропроводности $\varkappa$ при 25 °С золя, оттитрованного серной кислотой до pH=4,5 и разбавленного до 4% SiO_2, по формуле $N=8{,}0\,(\varkappa-4{,}3\cdot10^{-5})$, где N — общая нормальность электролитов в разбавленном золе. По результатам титрования с учетом разбавления вычисляют концентрацию Na_2SO_4 в разбавленном золе, которая получилась за счет нейтрализации стабилизирующей щелочи. Разность между этими величинами дает концентрацию посторонних электролитов в разбавленном золе, которую при желании можно пересчитать на исходный концентрированный золь.

Золи кремнезема относят к ньютоновским жидкостям. Их вязкость низка по сравнению с растворами щелочных силикатов, зависит от концентрации кремнезема в золе, и эту зависимость описывают той или иной модификацией теоретического уравнения

Эйнштейна, которое для однородных сферических частиц имеет вид $\eta/\eta_0=1+2{,}5\varphi$, где η и η_0 — соответственно вязкость дисперсной системы и дисперсионной среды; φ — объемная доля дисперсной фазы.

Анализ этих модификаций в широкой области концентраций привел к обобщенному эмпирическому уравнению:

$$\eta/\eta_0=1+2{,}5\varphi+10{,}05\varphi^2+0{,}00273\exp(16{,}6\varphi).$$

Объемная доля дисперсной фазы должна включать не только объем собственно кремнезема, но и объем прилегающих к нему ионных и гидратных оболочек, вплоть до поверхности скольжения. Для золей с диаметром частиц более 20 нм объемом этих оболочек можно пренебречь; если частицы менее 5 нм, их доля может составлять десятки процентов. При pH около 2, когда поверхность кремнезема не имеет заряда, объем оболочек минимален.

То же самое уравнение Эйнштейна в дифференциальной форме иногда используют для описания образования фазы микрогеля в золе. Если φ — объемная доля фазы геля, то $d\ln\eta=Kd\varphi$. Интегрирование этого уравнения при начальных условиях $\varphi=0$; $\eta=\eta_0'$ (где η_0' — вязкость свободного от гелевой фазы золя при данной концентрации кремнезема) приводит к экспоненциальной зависимости относительной вязкости η/η_0' от объемной доли гелевой фазы.

Химические свойства кремнезема в золе принципиально не отличаются от его свойств в кристаллическом или аморфном состоянии, но характеризуются большей реакционной способностью как из-за большой поверхности реакции, так и в связи с высокой аморфностью кремнезема в дисперсной фазе. Особую группу составляют реакции взаимодействия частиц золя непосредственно между собой или с помощью связующих агентов. Эти различные виды агрегации частиц могут происходить по разным причинам: под влиянием вносимых в систему реагентов, при возрастании концентрации кремнезема в процессе сушки, самопроизвольно при заданных условиях. Другую важную группу составляют реакции, относящиеся к химии поверхности кремнезема. Это различные виды адсорбции веществ, модифицирующие свойства поверхности дисперсной фазы, меняющие по величине или знаку электрический заряд поверхности, делающие ее менее гидрофильной или даже гидрофобной. В эту же группу входят взаимодействия, характеризующие адгезию кремнезема на тех или иных поверхностях. Как реакции, приводящие к агрегации частиц, так и взаимодействия на поверхности определяются в значительной степени величиной плотности заряда частиц, поскольку ван-дер-ваальсовое взаимодействие является если не единственным, то, по крайней мере, первичным по отношению к водородным и химическим связям. Зависимость плотности заряда частиц золя от концентрации постороннего электролита и pH раствора приведена на рис. 38.

Специфическая адсорбция многозарядных катионов, таких как Al, Fe, может привести к перезарядке поверхности. При отсутствии зарядов в области низких pH стабильность золей обусловлена наличием гидратных оболочек, препятствующих агрегированию частиц между собой.

Айлер определяет несколько видов агрегации частиц золя: гелеобразование, коагуляцию, флокуляцию и коацервацию, которые подчас (особенно при высоких концентрациях кремнезема) трудноразличимы. Гелеобразование (желатинизация) золя заключается в образовании цепочек (сеток) из связанных между собой частиц кремнезема, причем концентрация кремнезема остается постоянной по всему объему золя. Золи из мелких частиц обычно сохраняют свою прозрачность, но характеризуются нарастающей во времени вязкостью. Заканчивается процесс полным структурированием и потерей подвижности. На ранних стадиях гелеобразования взаимодействие частиц носит обратимый характер и возможна пептизация геля, но образование силоксановых связей между частицами делает структурирование необратимым.

Коагуляция — это неупорядоченное агрегирование частиц кремнезема. Для него характерно объединение частиц в более или менее крупные рыхлые агрегаты, что приводит к потере прозрачности и постепенной седиментации агрегатов. Флокуляция — это неупорядоченная агрегация частиц с участием сшивающих агентов, образующих мостики между частицами. При высыхании такой системы, в отличие от коагуляции, создается весьма открытая структура, так как отсутствует непосредственное слипание частиц. Коацервация — образование двух жидких фаз — происходит при адсорбции золем поверхностно-активных веществ так, что поверхность кремнезема становится гидрофобной. В результате гидрофобные частицы кремнезема, взаимодействуя между собой, образуют свою жидкую фазу с высокой концентрацией кремнезема, а вода, почти лишенная кремнезема, — свою отдельную фазу, в которую обычно переходят электролиты.

Области применения золей весьма разнообразны. Они используются в различных композициях в качестве связующих веществ, широко применяются в производстве катализаторов и адсорбентов. Золи добавляют для загущения различных жидких систем, для получения пленок гидрофильного или гидрофобного характера на самых различных поверхностях. Они входят в состав различных неорганических красок и покрытий, а также используются в качестве полупродукта, кремнезема высокой реакционной способности.

Производство золей является многотоннажным и насчитывает десятки наименований марок, отличающихся концентрацией SiO_2 видом стабилизатора, размером частиц, величиной pH, различным образом модифицированной поверхностью. Зарубежные фирмы выпускают также золи по заказу, мелкими партиями специального назначения.

6 Заказ 23

2.6. Силикаты органических оснований

2.6.1. Получение растворов

Помимо гидроксидов щелочных металлов, существует много других оснований, главным образом органических, катионы которых не образуют с силикатными анионами малорастворимых соединений. Однако растворимость самого кремнезема в щелочных средах по реакции

$$Si(OH)_{4aq}+OH^{-}=Si(OH)_3O^{-}+H_2O$$

с константой равновесия, равной $1{,}8\cdot10^4$ при 25 °C, может достигать технологически значимых величин только в растворах с pH, близких к 12 и выше, так как растворимость кремнезема в мономерной форме $Si(OH)_{4aq}$ равна 0,0020 моль/дм^3. Следовательно, $a_{Si(OH)_3O^-}=36a_{OH}$. Практически это означает, что константа диссоциации основания, растворяющего кремнезем, должна быть заметно больше 10^{-3}. Таким образом, растворы амидов и большинства первичных, вторичных и третичных аминов непригодны для получения растворов силикатов прямым растворением в них кремнезема. По данным [21], такие основания, как моноэтаноламин, пропилендиамин, триэтиламин, триэтилентетрамин, бутиламин и дибутиламин, при комнатной температуре растворяют кремнезем в виде силикагеля до концентрации меньше 0,1%. В большей степени, до концентрации от 0,1 до 1,5%, силикагель растворяется в таких органических основаниях, как диэтаноламин, триэтаноламин, этилендиамин, диэтилентриамин, аминоэтилэтаноламин, циклогексиламин, октиламин и морфолин. При этом повышение температуры не всегда увеличивает количество растворившегося кремнезема. Малая растворимость кремнезема в перечисленных основаниях не исключает возможности косвенного получения полезных метастабильных систем с этими основаниями. Прямым растворением активного кремнезема можно получить высокие концентрации силикатов при использовании водных растворов оснований четвертичного аммония NR_4OH, где R — не только радикалы алифатического (алкилы) или ароматического (арилы) ряда, но и их замещенные. Эти основания — сильные электролиты, диссоциированные в большинстве полностью. Возможности получения различных водорастворимых силикатных систем при использовании NR_4OH многократно возрастают.

Сведения о растворах силикатов четвертичного аммония и их свойств в печати весьма скудны. Известно, что с пользой могут применяться системы, где в алкилах или арилах производится замещение на гидроксильные или аминогруппы. Растворы силикатов четвертичного аммония (СЧА) имеют свойства, во многом отличные от свойств обычных жидких стекол даже при простейших радикалах в ионе аммония. Катионы тетраметиламмония, тетраэтиламмония и т. п. не являются акцепторами электронных пар

в отличие от ионов щелочных металлов, и не образуют координационных связей с молекулами воды. Ниже представлены эффективные, или гидродинамические, радиусы различных катионов, которые, хотя и близки между собой по порядку величины, имеют существенно различный смысл [54]:

Ион	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	$(CH_3)_4N^+$
$r\cdot10$, нм	3,7	3,3	4,4	4,2	3,47
Ион	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$	$(C_4H_9)_4N^+$	$(C_5H_{11})_4N^+$	
$r\cdot10$, нм	4,00	4,52	4,94	5,29	

Для ионов щелочных и щелочно-земельных металлов чем меньше кристаллографический радиус катиона, тем больше гидродинамический радиус, так как для малого иона характерна положительная гидратация и он прочно удерживает гидратную оболочку. Координированные вокруг таких катионов молекулы воды могут вступать во взаимодействие с силикатными анионами или мицеллами, что является начальной стадией процесса агрегации кремнезема. Ионы четвертичного аммония отличаются гидрофобной гидратацией, гидродинамический радиус близок к собственному радиусу иона, причем заряд катиона сильно экранирован органическими радикалами.

Распределение воды между катионами и анионами в растворах СЧА носит существенно иной характер, чем в силикатах щелочных металлов. Энтальпия гидратации ионов четвертичного аммония заметно меньше, чем ионов щелочных металлов. Однако упорядочивающее влияние на структуру воды у ионов ЧА остается большим, что видно по приведенным ниже абсолютным значениям энтальпии и энтропии гидратации ионов [22]:

Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	$(CH_3)_4N^+$	$(C_2H_5)_4N^+$	$(C_3H_7)_4N^+$
Энтальпия, кДж/моль						
−552	−443	−359	−340	−230	−186	−210
Энтропия, Дж/(моль·К)						
−147	−109	−74	—	−121	—	—

Разнообразие свойств растворов органических оснований может быть обусловлено не только широким выбором вводимых в ион аммония радикалов, но и широким спектром практически достижимых силикатных модулей растворов, который оказывается в несколько раз больше, чем для растворов силикатов натрия или калия. Три основных свойства резко отличают растворы силикатов органических оснований от растворов силикатов щелочных металлов. Прежде всего обращают на себя внимание и являются технологически важными: сравнительно низкая вязкость растворов, одинаковых по концентрации кремнезема; гораздо большая устойчивость растворов по отношению к процессам гелеобразования и коагуляции; высокая совместимость растворов силикатов

Таблица 15. **Предельные концентрации SiO_2 и характеристики кристаллов СЧА**

Основание	Нормальность раствора	SiO_2 в растворе, %	Формула кристаллического силиката	Температура плавления, °C	Плотность, г/см³	Показатель преломления N_g	N_m	N_p
NaOH	2,39	> 20	—	—	—	—	—	—
NH_4OH	2,38	0,3	—	—	—	—	—	—
$(CH_3)_4NOH$	1,63	7,9	$(CH_3)_4NHSiO_3 \cdot 5H_2O$	162—163	1,307	1,462	1,450	1,442
$(C_2H_5)_4NOH$	1,46	> 8	Полученные кристаллы не идентифицированы	—	—	—	—	—
$(C_2H_4OH)_4NOH$	2,63	> 21		—	—	—	—	—
$C_6H_5(CH_3)_3NOH$	2,27	13	$[C_6H_5(CH_3)_3N]_2Si_2O_7 \cdot 13H_2O$	101—103	1,281	1,530	1,497	1,492
$C_6H_5CH_2(CH_3)_3NOH$	2,38	6,2	$C_6H_5CH_2(CH_3)_3NHSiO_3 \cdot 6H_2O$	99—100	1,242	1,529	1,496	1,490
$HN{=}C(NH_2)_2$	2,76	2,3	$C(NH_2)_3HSiO_3$	200	1,672	1,520	1,515	1,496

органических оснований с водорастворимыми органическими веществами (спиртами, кетонами), сохраняющаяся даже при весьма высоких концентрациях кремнезема.

Способность различных водных оснований растворять силикагель при 25 °С в течение 48 ч в шаровой мельнице показана в табл. 15 [21]. При растворении кварцевого песка в тех же условиях получаются растворы, содержащие около 0,1% кремнезема. В работе [21] гидроокись тетраэтаноламмония была использована в виде водно-метанольного раствора, а гидроокись гуанидина получали из раствора карбоната гуанидина осаждением карбонат-иона рассчитанным количеством гидроокиси кальция.

Нами готовились растворы силикатов тетраэтиламмония и тетрабутиламмония при 40—50 °С растворением кремнезема в виде аэросила в течение 6—8 ч при обычном перемешивании. При этом были получены прозрачные высокомодульные ($n<8$) растворы. Концентрация гидроокиси четвертичного аммония составляла 1,5—2 моль/дм³. Так как растворы гидроокиси четвертичного аммония термически менее устойчивы, чем силикаты, их не рекомендуется длительно нагревать выше 60 °С. Простой способ получения СЧА, содержащих в радикале гидроксильные группы, состоит в использовании концентрированного золя кремнезема, стабилизированного аммиаком, и окиси алкилена. Так, например, силикат тетраэтаноламмония получают добавлением в небольшом избытке окиси этилена к содержащему аммиак кремнезолю по реакции

$$4C_2H_4O + SiO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow (HOC_2H_4)_4N^+ + HSiO_3^-.$$

При этом путем выпаривания концентрация силиката по SiO_2 может быть доведена до 40% и выше. Смешанные силикаты ЧА и щелочных металлов могут быть получены, например, растворением соответствующего амина в водном растворе силиката щелочного металла, после чего в смесь добавляют окись этилена. Происходит полное замещение водородов при азоте амина на гидрооксиэтилрадикалы с образованием СЧА, включающего гидроксильные группы

при органических радикалах. Если необходимо, нужную часть ионов щелочного металла можно извлечь из раствора с помощью дозированного количества катионита в кислотной форме. Вместо силиката щелочного металла возможно использовать различные активные формы кремнезема. Тогда в водном растворе реакция образования СЧА при введении вторичного амина R_2NH имеет вид:

$$R_2NH + SiO_2 + 2(CH_2)_2O + H_2O \rightarrow R_2(C_2H_4OH)_2NHSiO_3.$$

При использовании этаноламинов получается вязкий раствор силиката тетраэтаноламмония.

Гидроокись ЧА является сильным, полностью диссоциированным в воде основанием. С другой стороны, как уже отмечалось, ионы ЧА обладают сильным стабилизирующим действием на высокомодульные высококонцентрированные водные силикатные системы. Это двоякое действие приводит к тому, что достижение равновесия в водной системе кремнезем—гидроокись ЧА может быть глубоко заторможено. Поэтому в зависимости от формы использования кремнезема система может быть или сильно дифференцирована на мономерную и высокополимерную форму кремнезема, или, наоборот, быть однородной по анионному составу в течение долгого времени. Так, например, было показано [2], что Na-золь кремнезема с частицами размером 2—3 нм и модулем 7—20 — может быть стабилизирован органическим основанием. И по величине модуля, и по размеру частиц, и по катиону щелочного металла в отсутствии органического основания это крайне неустойчивые системы как в отношении гелеобразования, так и в смысле склонности к увеличению размеров частиц.

2.6.2. Фазовые равновесия и свойства силикатов

Исследование фазовых равновесий в системах типа M_2O—SiO_2—H_2O, где М — катион четвертичного аммония, по существу, только начинается и обещает быть сложным. В табл. 15 приведены формулы кристаллических силикатов, полученные на основе ана-

Таблица 16. **Состав исходного раствора силиката тетрабутиламмония и анионный состав кристаллов, полученных из него [23]**

Раствор		Кристаллы		
Модуль n	Концентрация SiO_2, моль/дм^3	Модуль n	$\frac{\text{Моль } H_2O}{\text{Моль } M^+}$	Анионный состав
0,5	0,14	0,056	49	$Si_6O_{15}^{6-}$ — 58%; $Si_6O_{16}^{6-}$ — 5%; $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_3O_{10}^{8-}$, $Si_2O_7^{6-}$ по 2%; SiO_4^{4-} — 33%
1	0,23	0,48	49,5	Полимер — 32%; $Si_6O_{15}^{6-}$ — 42%; $Si_2O_7^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$, $Si_6O_{15}^{8-}$, $Si_{10}O_{25}^{10}$ по 2%, SiO_4^{4-} — 10%
2	0,61	1,5	48,5	Полимер — 43%; $Si_6O_{15}^{6-}$ — 28%; $Si_{10}O_{25}^{10-}$ — 23%; $Si_6O_{16}^{8-}$ — 2%; SiO_4^{4-} — 2%
2,5	0,67	2,1	48	Полимер — 65%; $Si_6O_{16}^{6-}$ — 4%; $Si_{10}O_{25}^{10-}$ — 26%; SiO_4^{4-} — 2%
3,33	0,8	2,56	43	Полимер — 68%; $Si_6O_{15}^{6-}$ — 2%; $Si_{10}O_{25}^{10-}$ — 26%; SiO_4^{4-} — 2%

лиза их состава и результатов потенциометрического титрования их водных растворов, даны температуры плавления этих силикатов, их плотности и показатели преломления. Кристаллы были получены из растворов путем их концентрирования под вакуумом и последующего охлаждения. Исследование кристаллов производили после двухкратной кристаллизации из горячей воды и сушки до постоянной массы.

В работе Хоббеля и др. [23] описано определение составов кристаллов, полученных охлаждением растворов силикатов тетрабутиламмония разных модулей и концентраций до 5 °С. Методом триметилсилирования с последующей разгонкой на хроматографической колонке определяли анионный состав кристаллов, начиная от мономеров и кончая олигомерами разной структуры, включающими до 10 атомов кремния. Разница между исходным содержанием кремнезема и суммой кремнезема в идентифицированных ионах относилась к полимерным формам кремнезема. Полученные результаты даны в табл. 16.

По данным табл. 16 получается, что состав кристаллов обогащен основанием по отношению к составу раствора. Так как количество кристаллов, полученных из раствора, было велико и составило примерно 1/3 объема исходного раствора, то состав раствора в конце кристаллизации существенно отличался от исходного состава. Как указывают авторы [23], при кристаллизации силикатов тетраметиламмония (ТМА) и тетраэтиламмония (ТЭА) из своих растворов кристаллы также были обогащены основанием, но, как и в данном случае, закономерность между составами фаз не прослеживалась. Состав кристаллов, как следует из табл. 16, не отвечает какому-либо одному соединению. Обращает внимание аномально большое количество кристаллизационной воды и ее постоянство в расчете на катион NR_4^+. Известно, что из ионов четвертичного аммония именно тетрабутиламмоний (ТБА) является хорошим клатратообразователем и при охлаждении раствора силиката ТБА велико влияние клатратных структур. Из растворов силикатов ТМА и ТЭА образуются кристаллогидраты, содержащие 6—9 молекул воды на катион.

Анализ структуры силикатных ионов по их видам (табл. 16) обнаруживает, что только в растворе с модулем 0,5 образуются кристаллы, состоящие на треть из мономерных ионов SiO_4^{4-}, а с увеличением модуля раствора доля мономерных ионов в кристалле быстро падает до 2%. И наоборот, если низкомодульные кристаллы не содержат полимерных ионов кремнезема, то их доля с увеличением модуля быстро растет до ≈70%. Кристаллы силикатов ТБА в значительных количествах содержат ионы, представляющие собой сдвоенные в параллельной плоскости трехчленные и пятичленные циклические структуры, соответственно $Si_6O_{15}^{6-}$ и $Si_{10}O_{25}^{10-}$. Трехчленные спаренные циклы составляют основную долю, примерно 60% силикатных ионов в низкомодульных кристаллах, а пятичленные спаренные циклы — около четверти всего кремнезема в кристаллах с модулем 2 и 2,5. Удивительно, что при структурном анализе анионов в исходном растворе спаренные циклические ионы или вообще не обнаруживаются, или определяются в количестве не выше 2%. Авторы предполагают, что ионы такого типа образуются в растворе при понижении температуры до 5 °С и стабилизируются водной клатратной структурой.

В растворах силикатов ТМА и ТЭА структура преобладающих ионов в растворе совпадала со структурой основных ионов в кристаллах. Так, из концентрированных растворов силикатов ТЭА при низкой температуре кристаллизуются преобладающие в растворе сдвоенные трехчленные циклы, образуя силикат $M_6Si_6O_{15}\cdot 57H_2O$. Это имеет место, если силикатный модуль раствора не превышает 2. При более высоких модулях до 3,3 в концентрированных растворах силиката ТЭА преобладают сдвоенные циклы: трех-, четырех-, пятичленные, а кристаллизуется главным образом ион $Si_8O_{20}^{8-}$. Кристаллы, почти целиком состоящие из этих ионов, были получены также из состарившихся растворов силикатов ТБА. При этом молярное соотношение в кристаллах SiO_2/M^+ равно 4 и, следовательно, формула кристалла $M_2H_6Si_8O_{20}\cdot 16H_2O$. Из приведенных данных следует, что старение растворов силикатов ТБА приводит к изменению состава образующихся кристаллов.

В нашей работе при длительном стоянии концентрированных растворов силикатов ТБА, имеющих высокие модули — от 3 до 7 и относящихся, по существу, к полисиликатам, образовывался кристаллический осадок, легко отделяющийся от маточного раствора. Кристаллы представляли собой правильной формы октаэдры и гексаэдры с показателем преломления 1,475—1,480. Показатель

преломления и характер кристаллов не зависели от модуля растворов и, видимо, они были тождественны кристаллам, полученным Хоббелем [23] при длительном стоянии растворов и построенным из кремнеземных четырехчленных спаренных циклов. Методами термогравиметрии модуль этих осадков найден равным 14, что почти в два раза выше полученного в работе [23]. Это может означать, что из полисиликатных растворов ТБА кристаллизуется не дву-, а однозамещенный октасиликат $[(C_4H_9)_4N]H_7Si_8O_{20}\cdot 10H_2O$.

Характерно, что при медленном естественном высушивании растворов полисиликатов ТБА в пленке кристаллы с этим же показателем преломления (1,475—1,480) обнаруживаются в большем или меньшем количестве среди аморфной фазы. В некоторых случаях при невыясненных обстоятельствах высушивание растворов полисиликатов ТБА на органическом стекле в пленке дает гигроскопичные невысыхающие мокрокристаллические пленки. Возможно, это и есть полученные Хоббелем высоководные клатратные структуры из несостарившихся растворов силикатов ТБА. Только ли старение растворов определяет выпадение высокомодульных маловодных кристаллов или какие-либо другие условия способствуют выпадению той или иной фазы — этот вопрос нуждается в уточнении. Исследование продуктов твердения силикатов ТЭА выявляет большое количество двупреломляющих кристаллов: $N_g = 1{,}515—1{,}520$, $N_p = 1{,}460—1{,}462$.

Не указывая тип радикалов в ионах четвертичного аммония, Уэлдес и Ланге [11] обращают внимание на то, что силикаты ЧА легко могут быть обезвожены и при этом продукты с модулем ниже 5 являются очень вязкими маслами, с модулем от 6 до 12 — мягкие податливые клейкие твердые вещества, а силикаты ЧА с еще более высокими модулями — сухие свободнотекущие порошки. Обезвоженные продукты сохраняют высокую способность быстро растворяться в воде.

Как и силикаты щелочных металлов, силикаты органических оснований могут образовывать из раствора высокомодульные нерастворимые кристаллические структуры цеолитоподобного типа. Ввиду их практической значимости выдан ряд патентов на способы их получения, которые приведены Айлером в его монографии [2].

Как уже упоминалось, силикаты ЧА термически неустойчивы. При термогравиметрическом исследовании силикатов ТБА и ТЭА с модулем от 2 до 8 образуется глубокий минимум на дифференциальных термических и гравиметрических кривых, соответствующих температуре 180—200 °С. Другие силикаты ЧА, в частности силикат $N(C_2H_4OH)_4$, обладают несколько большей термической устойчивостью, так что максимум разложения приходится на 250—300 °С. При этом теряется от 90 до 100% летучих компонентов, но остающийся чистый кремнезем не разрушается и не теряет своей связности, что имеет важное практическое значение. Эта способность образовывать пленки чистого кремнезема при нагревании отличает силикаты ЧА от силикатов щелочных металлов.

За рубежом промышленность производит гидратированные аморфные порошки, возможно на основе силиката тетрагидроксиэтиламмония, с силикатными модулями 15 и 20, содержащие 5% воды, отличающиеся высокой скоростью растворения в воде при комнатной температуре и способные образовывать растворы, содержащие до 30% кремнезема.

2.6.3. Свойства растворов силикатов четвертичных аммониевых оснований

Очевидно, что при одинаковом способе получения различие в свойствах растворов в системе $M_2O—SiO_2—H_2O$ (где М — катион щелочного металла или органического основания) может определяться только видом катиона. Влиянию катиона на анионный состав растворов посвящены многие работы Хоббеля и др. [23]. Методами триметилсилирования и ядерного магнитного резонанса - ЯМР Si^{29} можно показать, что разбавленные высокощелочные растворы любых силикатов близки к истинным растворам и их анионный состав почти не зависит от типа катиона (табл. 17).

При увеличении концентрации силикатов с тем же модулем 2 анионный состав раствора резко изменяется. Так, 1,64 М раствор ТМА на 65% состоит из ионов $Si_8O_{20}^{8-}$, на 25% — из полимерных анионов и остальные ионные структуры не превышают 2%; 2,5 М раствор ТЭА составляют почти на 40% ионы $Si_6O_{15}^{6-}$, около 50% — полимерные анионы, 3% — $Si_8O_{20}^{8-}$, каждый из остальных ионов — меньше 2%.

0,6 М раствор ТБА содержит 50% полимерных анионов, около 20% моно-, ди-, тримерных линейных анионов, примерно 4% $Si_{10}O_{25}^{10-}$, других сдвоенных циклов нет. Все концентрированные

Таблица 17. Концентрация ионов в 0,1 М растворах силикатов с модулем 2

Ион	% SiO_2 в растворе			
	ТМА	ТЭА	ТБА	Na
SiO_4^{4-}	58	56	59	48
$Si_2O_7^{6-}$	14	14	16	14
$Si_3O_{10}^{8-}$	4	7	6	7
$Si_4O_{13}^{10-}$	1	3	1	2
$Si_3O_9^{6-}$	3	3	4	3
$Si_4O_{12}^{8-}$	2	4	2	3
Другие определенные циклические анионы	2	2	2	6
Полимерные анионы	16	11	10	17

растворы получены растворением кремнекислоты в соответствующей гидроокиси четвертичного аммония. Более подробно зависимость концентрации анионов различной структуры в растворах силикатов ТБА разных модулей от общей концентрации кремнезема в растворе представлена на рис. 39. Полимеры в данном случае представляют собой частицы, содержащие более десяти атомов кремния. При одном и том же модуле раствора увеличение концентрации не сопровождается изменением отношения числа катионов на 1 атом кремния. Поэтому резкое уменьшение доли моно- и димерных анионов с увеличением концентрации означает, что всё бо́льшая часть катионов идет на стабилизацию полимерных частиц. Растворы силикатов ЧА представляют собой наглядный пример плавного перехода системы от истинных растворов к коллоидным системам (золям). Полимеризация кремнезема в растворе с увеличением его концентрации и модуля протекает так, что образуются блоки из частиц кремнезема, а не линейные структуры. Рост этих блоков и есть образование частиц золя.

В Технологическом институте были синтезированы и исследованы растворы полисиликатов ТЭА и ТБА силикатных модулей от 2 до 7, полученные растворением аэросила в концентрированных (≈30—35%) растворах соответствующих гидроокисей. В табл. 18 представлены составы и физико-химические характеристики полученных растворов при 20 °С.

При исследовании строения кремнезема в полисиликатных растворах представляли интерес распределение SiO_2 между растворенной (α-SiO_2) и коллоидной составляющими, влияние модуля и концентрации на это распределение, динамика изменения его при приготовлении растворов. Учитывая, что граница между растворенным и коллоидным кремнеземом может быть проведена только условно, мы воспользовались методикой определения α-SiO_2, основанной на молибдатном методе анализа [26]. Найденный по этому методу α-SiO_2 полагали растворенным кремнеземом, а разницу между общим содержанием SiO_2 и α-SiO_2 считали коллоидным кремнеземом. Низкомодульные полисиликатные растворы можно было сопоставить с данными Хоббеля [23], а по известным константам скорости взаимодействия молибденовой кислоты с кремнеземом [2] представлялось возможным оценить, какие формы кремнезема могут превратиться в кремнемолибдат за время анализа. Оказалось, что α-SiO_2 включает все олигомерные формы кремнезема примерно до Si_{25}. Помимо определения α-SiO_2 растворов полисиликатов ТЭА и ТБА, были исследованы их ИК-спектры, а методом ЯМР Si^{29} найдены доли кремнезема с различной связностью.

Как следует из табл. 18, один моль основания ЧА переводит в α-форму одно и то же количество кремнезема, начиная с модуля 4 и выше. Для гидроокиси тетраэтиламмония эта величина несколько выше, чем для тетрабутиламмония. Данные по ЯМР Si^{29} показывают практически полное отсутствие мономерной формы

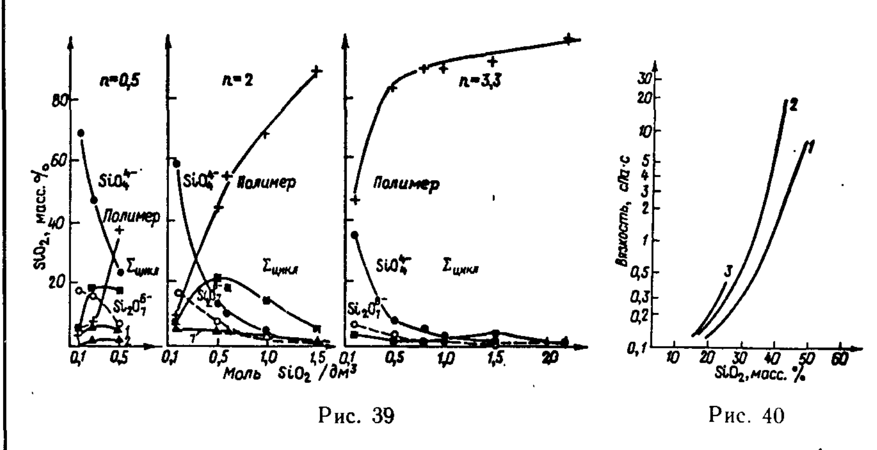


Рис. 39 Рис. 40

Рис 39. Изменение анионного состава с концентрацией раствора силиката ТБА разных модулей

На кривых обозначены ионы: ● — мономеры; ○ димеры; ▲ *1, 2* — соответственно тримерные и тетрамерные линейные ионы; ■ различные циклические олигомеры; + — полимеры [23]

Рис. 40. Вязкость растворов силикатов ЧА в зависимости от их концентрации [11]

Молярное отношение SiO_2/NR_4: *1* — 12,5; *2* — 9,5; *3* — 4,5

кремнезема. Об этом же свидетельствуют ИК-спектры растворов, так как поглощение в области 920—950 $см^{-1}$, характерное для мономеров, отсутствует. Следовательно, растворы, исследованные нами, даже в области одних и тех же модулей заметно отличаются по анионному составу от растворов силикатов ТЭА и ТБА, исследованных в работе [23]. Это следует отнести за счет способа получения раствора, так как растворяя аэросил в растворе гидроокиси ЧА, шли от более полимерных к менее полимерным формам, в отличие от работ Хоббеля, где растворяли слабополимеризованную кремнекислоту.

Очень мала в полученных нами растворах доля атомов кремния, связанных четырьмя силоксановыми связями, а наибольшую долю составляет кремнезем со связностью 2 и 3, причем с увеличением модуля доля $Q=3$ растет. Кремнезем со связностью 3 — это, главным образом, сочлененные трех-, четырех-, пятичленные циклы, у которых доля атомов кремния с тремя силоксановыми связями велика. Наглядной количественной характеристикой состояния кремнезема в растворе может служить средняя величина связности $Q_{ср}$, рассчитанная по уравнению $Q_{ср}=\Sigma x_i Q_i$, где x_i — доля кремнезема со связностью Q_i ($Q_i=0$, 1, 2, 3, 4). Как видно из табл. 18, $Q_{ср}$ закономерно возрастает вместе с модулем раствора и не зависит в данном случае от вида катиона. Средняя связность характеризует полимерность кремнезема в растворе примерно так же, как средняя относительная молекулярная масса. Однако параметр связности удачно отличается тем, что при изменении агрегатного состояния системы (высушивание, цементация) он продол-

Таблица 18. **Состав и характеристики растворов полисиликатов ТЭА и ТБА**

Вид катиона	Силикатный модуль	SiO_2, %	Плотность, г/см³	pH	Вязкость состарившихся растворов, МПа · с	Силикатный модуль по α-SiO_2	% SiO_2 при связности Q, равной				Среднее значение связности $Q_{ср}$
							1	2	3	4	
ТЭА	2	11,50	1,090	13,79	18	1,87	—	—	—	—	—
	3	6,10	1,033	12,68	—	2,45	—	—	—	—	—
	3	8,90	1,055	12,91	—	2,95	—	—	—	—	—
	3	11,50	1,085	13,08	—	3,00	—	—	—	—	—
	3	16,32	1,120	13,34	18	2,88	9,3	53,5	37,2	0,0	2,28
	4	20,68	1,142	13,14	18	3,46	—	—	—	—	—
	5	24,60	1,176	12,97	44	3,58	—	—	—	—	—
	6	28,14	1,201	12,79	230	3,34	4,0	23,5	67,6	4,9	2,73
	7	31,36	1,224	12,64	330	3,32	—	—	—	—	—
	8	—	—	—	—	—	3,1	22,9	56,2	17,8	2,89
ТБА	2	7,91	1,040	13,25	40	1,73	—	—	—	—	—
	3	3,30	1,017	12,31	—	2,02	—	—	—	—	—
	3	6,40	1,043	12,39	—	2,25	—	—	—	—	—
	3	7,90	1,046	12,46	—	2,25	—	—	—	—	—
	3	11,40	1,060	12,62	40	2,19	11,3	39,2	45,3	4,2	2,42
	4	14,65	1,075	12,52	40	2,63	—	—	—	—	—
	5	17,66	1,092	12,47	90	2,88	—	—	—	—	—
	6	20,47	1,117	12,45	116	1,67	7,4	28,4	58,5	5,7	2,62
	7	23,10	1,120	12,42	280	1,86	—	—	—	—	—
	8	—	—	—	—	—	4,0	23,3	54,3	18,4	2,87

жает оставаться удобным для определения на любой стадии (по ЯМР Si^{29}) и отражает изменение состояния кремнезема в такого рода процессах.

Увеличение степени полимерности растворов с возрастанием модуля показывают также ИК-спектры. Если низкомодульные растворы имеют глубокий максимум поглощения в области 1020 см$^{-1}$, то с увеличением модуля этот максимум сливается с максимумом поглощения при 1120 см$^{-1}$, образуя сплошную зону поглощения. Возрастание частоты поглощаемых квантов связано с возрастанием доли силоксановых связей в исследуемой системе. Все полученные факты свидетельствуют, что стабилизирующая способность ионов четвертичного аммония велика и строение полисиликатов в растворе существеннейшим образом связано не только с модулем и концентрацией раствора, но также с видом катиона в растворе и способом получения раствора. Анализ на растворенный кремнезем (α-SiO_2), отличаясь простотой, может быть использован для определения окончания процесса взаимодействия раствора гидроокиси ЧА с кремнеземом. Если для приготовления раствора использовать кристаллические или малоактивные плотные формы кремнезема, то растворение протекает медленно, ограничивается переходом в раствор SiO_2 только в α-форме, высокомодульные полисиликатные растворы не образуются.

При получении растворов полисиликатов с использованием аэросила после достижения постоянного, не изменяющегося во времени содержания α-SiO_2 и образования прозрачного раствора еще долго (в течение нескольких недель) происходят процессы старения в системе, выражающиеся в том, что вязкость раствора падает. Так как полученные дисперсные системы близки к ньютоновским жидкостям, это означает, что в системе происходит структурирование, но не между коллоидными частицами, а внутри них, т. е. из более рыхлых образуются более плотные коллоидные частицы и, видимо, сокращается объем гидратных оболочек, движущихся вместе с коллоидной частицей.

На рис. 40 приведены данные Уэлдеса и Ланге по вязкости растворов силикатов ЧА разных модулей в зависимости от концентрации. При тех температурах и концентрациях кремнезема в растворах силикатов щелочных металлов, когда вязкость их становится недопустимо большой для различных транспортных операций, растворы силикатов ЧА близки к вязкости воды, т. е. силикатный модуль и концентрация последних может быть гораздо выше.

Наличие органической компоненты в растворе силикатов четвертичного аммония приводит к другому отличительному свойству этих растворов. Они способны смешиваться с водорастворимыми органическими веществами, не вызывая ни фазового расслоения, ни коагуляции кремнезема. Концентрация кремнезема в смешанном водноорганическом растворе может превышать 40%, а органическая компонента в смешанном растворителе способна достигать 50%. Растворы силикатов калия и натрия (но не лития)

невозможно смешать с органическими растворителями, не вызывая коагуляции или расслоения системы на две фазы, даже если концентрация кремнезема составляет 10—15%. В табл. 19 приведены данные, характеризующие способность растворов силикатов ЧА смешиваться с некоторыми водорастворимыми органическими растворителями. Предположительно речь идет о силикате тетрагидроксиэтиламмония, который имеет высокое сродство к низшим спиртам. В таблице указано максимально возможное количество кремнезема и органического растворителя (масс. %) в трехкомпонентной системе. Катионы ЧА, не включающие гидроксильные группы в органические радикалы, должны иметь меньшую совместимость со спиртами.

Как видно из табл. 19, совместимость компонентов растворителя очень сильно возрастает с уменьшением концентрации кремнезема и снижается по мере увеличения длины органического радикала.

Способность растворов силикатов ЧА смешиваться с некоторыми органическими растворителями, помимо сродства органического катиона к органическим растворителям, определяется общей высокой устойчивостью лиофильной дисперсной системы, какой является высокомодульный водный раствор силикатов ЧА. При введении катионов ЧА высокая устойчивость силикатного раствора по отношению к коагуляции, гелеобразованию, т. е. к различным видам агрегации кремнезема, проявляется многообразно. Это прежде всего стабильность высокомодульных концентрированных водных растворов, не достижимая для растворов силикатов натрия или калия; это способность силикатов ЧА образовывать высокомодульные водорастворимые аморфные порошки. Сюда же следует отнести устойчивость растворов с высоким содержанием кремнезема по отношению к замерзанию. Многократное замораживание и оттаивание растворов силикатов ЧА не приводит к коагуляции кремнезема даже при наличии в системе неорганических катионов. Совместимость высокомодульных концентрированных растворов силикатов ЧА с органическими растворителями есть одна из форм проявления устойчивости кремнезема к гелеобразованию и коагуляции при частичной замене молекул воды в сольватных оболочках мицелл или полианионов на молекулы спирта

Таблица 19. **Границы совместимости растворов силикатов ЧА со спиртами и ацетоном [11]**

Модуль SiO_2/M_2O	SiO_2 в исходном растворе, %	CH_3OH		C_2H_5OH		изо-C_3H_7OH		$(CH_3)_2CO$	
		Спирт, %	SiO_2, %	Спирт, %	SiO_2, %	Спирт, %	SiO_2, %	Ацетон, %	SiO_2, %
6,5	50	37	31	28	40	23	43	23	43
6,5	30	50	15	44	16	37	18	37	18
6,5	15	60	50	54	6	54	6	44	8
9,0	**40**	**39**	**24**	**25**	**29**	**21**	**31**	21	31

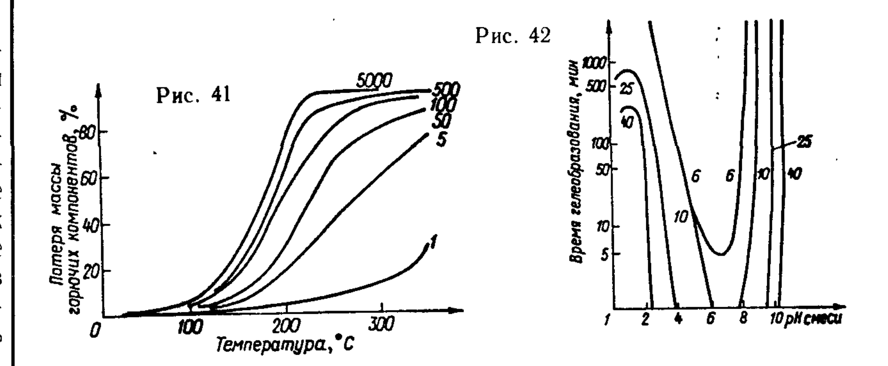


Рис. 41. Потери массы силиката ЧА (SiO_2/NR_4=12,5) в зависимости от температуры и времени сушки

Числа у кривых — время сушки в минутах [11]

Рис. 42. Время гелеобразования раствора силиката ЧА (SiO_2/NR_4=12,5) при различных pH [11]

pH раствора создан добавлением H_2SO_4. Числами у кривых обозначен % SiO_2 в растворе

или ацетона. Подобная стабильность дисперсной системы по отношению к замене части воды органическим растворителем характерна также для растворов силикатов лития, хотя в исходном состоянии в них органическая компонента отсутствует.

Безусловно, высокая стабильность полисиликатных растворов отчасти связана с геометрическими размерами катионов в роли противоионов, составляющих внешнюю обкладку двойного электрического слоя. Среди ионов щелочных металлов радиус гидратированного катиона лития наибольший. Однако в ассоциативных процессах коагуляции кремнезема или гелеобразования большую роль играют поляризационные свойства коллоидных частиц вкупе с гидратными слоями и плотной частью двойного электрического слоя.

Различные виды гидратации положительных и отрицательных частиц в растворах полисиликатов ЧА резко изменяют поляризационные свойства дисперсной фазы и обусловливают ее высокую устойчивость к ассоциативным процессам. Известно [22], что для ионов четвертичного аммония характерна сильная гидрофобная гидратация, приводящая уже у ТБА к образованию клатратных структур и частиц, в противоположность положительной гидратации кремнезема. В целом это сочетание обусловливает низкую поляризуемость дисперсных частиц и тем самым высокую стабильность системы.

По отношению к нагреванию стабильность растворов силикатов ЧА определяется термической устойчивостью органических катионов. Начало их медленной термической диссоциации относится к температуре 70—80 °С. Термогравиметрический анализ продуктов воздушной сушки растворов силикатов ТБА и ТЭА дает температуру разложения 180—190 °С, куда относятся основные потери

массы. На рис. 41 приведены кривые термического разложения силиката четвертичного аммония с силикатным модулем 30 в зависимости от температуры и времени термической обработки.

В отношении протолитических реакций отличие растворов силикатов ЧА от растворов силикатов щелочных металлов невелико. Стабильность растворов силикатов ЧА в зависимости от pH среды (рис. 42) носит такой же характер, как у растворов силикатов щелочных металлов. В кислой области максимум устойчивости около 2, а минимум — при pH, равном 6,5—7. При высоких pH растворы силикатов ЧА устойчивы неограниченно. Если сравнить концентрации кремнезема в растворах силикатов ЧА и щелочных металлов, имеющих при одном и том же pH среды одинаковое время гелеобразования, то у силикатов ЧА концентрация существенно выше. По нашим измерениям, при одинаковом силикатном модуле и концентрации кремнезема растворы полисиликатов ЧА имеют pH несколько более высокий, чем соответствующие растворы полисиликатов щелочных металлов. Это указывает на неодинаковость распределения основания между раствором и коллоидными частицами или, что то же, на более глубокий гидролиз силикатов ЧА.

В табл. 20 по данным [11] приведены коммерческие растворы силикатов четвертичного аммония, выпускаемые промышленностью за рубежом. В таблице прежде всего обращают на себя внимание высокие модули и концентрации SiO_2 в сочетании с низкой вязкостью жидких стекол — показатели, не достижимые для натриевых или калиевых систем. По объему производства СЧА не могут сравниться с натриевыми силикатами, но заняли уже прочное место в общей номенклатуре жидких стекол. Хотя стоимость СЧА выше натриевых силикатов, использование СЧА дает возможность создавать новые ценные композиционные материалы или существенно совершенствовать качество известных композиций.

Таблица 20. Характеристики коммерческих растворов СЧА

$\frac{SiO_2}{(NR_4)_2O}$, мол	$\frac{SiO_2}{(NR_4)_2O}$, %	Содержание, %		Плотность, d_{20}^{20}, г/см³	Вязкость при 20 °С, Па · с	pH
		SiO_2	NR_4			
1,2	0,37	10	54,5	1,24	1,07	> 13
10,8	2,80	30	21,5	1,23	0,02	11,5
18,0	5,50	30	11,0	1,26	0,02	11,2
22,4	7,00	45	12,9	1,41	0,06	11,1
30,0	9,00	45	10,0	1,40	0,06	11,0

Применение растворов силикатов ЧА в подавляющем большинстве случаев основано на использовании кремнеземной составляющей. Роль органического основания главным образом вспомогательная: обеспечить те или иные технологические свойства используемой системы или направить в нужную сторону процесс твердения. Следует отметить, что силикаты органических оснований — продукты нестойкие. Например, во влажном воздухе в присутствии CO_2 они гидролизуются с образованием кремнезема и растворимого в воде карбоната ЧА. Ионы четвертичного аммония замещаются в силикатах ионами металлов (кроме щелочных) при взаимодействии с растворимыми солями этих металлов.

Катионные поверхностно-активные вещества на основе четвертичного аммония, обычно содержащие один из органических радикалов с очень длинной цепью, иногда добавляют к растворам жидкого стекла. При этом образуются силикаты четвертичного аммония, и система способна вспениваться при взбивании. Добавление отвердителей или гелеобразователей дает возможность получать легкие прочные пенные структуры.

Глава 3

ТВЕРДЕНИЕ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Процессы, которые происходят при твердении, сложны. Многие десятилетия они являются предметом научного исследования, а также получают то или иное освещение в ходе многочисленных практических изысканий. Не претендуя на полноту, можно попытаться дать общее представление о твердении жидкого стекла как такового и в составе различных гомогенных и гетерогенных систем, наиболее широко встречающихся в практике.

Выполняя роль склеивающего или связующего материала, жидкостекольная система переходит из жидкого состояния в твердое разными способами. Вейл [13] разделяет их на три типа: 1) потеря влаги испарением при обычных температурах; 2) потеря влаги системой с последующим нагреванием выше 100 °С; 3) переход в твердое состояние путем введения специальных реагентов, которые называют отвердителями. Естественно, что эти три типа могут использоваться в сочетании.

Рассмотрим систему $H_2O—M_2O \cdot nSiO_2$, имея в виду прежде всего растворы силиката натрия и специально оговаривая особенности других растворов силикатов.

3.1. Отверждение при обычных температурах за счет потери влаги

В растворах силикатов степень полимерности анионов, как известно, зависит прежде всего от двух факторов — силикатного модуля и концентрации раствора. Каждый раствор имеет некоторое распределение анионов по степени полимерности. На полимерное распределение накладывается распределение анионов по зарядам, которое также характеризуется этими двумя факторами. Для высокощелочных систем с модулями ниже 1,5—2, видимо,

можно полагать, что между всеми видами частиц в растворе существует равновесие и оно на практике легко достигается при невысоких разбавлениях, когда pH не падает ниже 11. Это означает, что модуль и концентрация таких растворов однозначно определяют их исходное состояние и результат твердения будет функцией только процесса. Для растворов с более высокими модулями, и особенно для полисиликатных растворов, положение меняется.

Процессы, происходящие в силикатном растворе, регулируются двумя обратимыми реакциями:

$$\equiv SiOH + OH^- \rightleftarrows \equiv SiO^- + H_2O; \quad (а)$$

$$\equiv SiOH + \equiv SiO^- \rightleftarrows \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + OH^-. \quad (б)$$

Полимеры, образующиеся по реакции (б), имеют не линейное строение, а преимущественно сферическое, и в ходе полимеризации формируются как коллоидные частицы, заряженные отрицательно. Поэтому они не вступают между собой во взаимодействие, если не созданы условия для коагуляции. Размеры коллоидных частиц, и тем самым их концентрация, регулируются процессом внутренней перегонки. Он заключается в том, что растворимость малых частиц кремнезема в растворе зависит от размеров частицы и с увеличением размера растворимость понижается. В ходе внутренней перегонки крупные частицы растут за счет растворения более мелких. Для более крупных частиц растворимость не зависит от размера. Поэтому внутренняя перегонка на какой-то стадии замедляется и останавливается, приводя к некоторому распределению частиц по размерам, если процесс образования раствора силиката начинался от мономерных частиц, что большей частью имеет место в научных исследованиях. Если раствор силиката образовался растворением крупных полимерных форм кремнезема, то внутренняя перегонка может вообще не происходить или развивается как вторичный процесс, и раствор получится с иным полимерным распределением анионов, чем в первом случае. Внутренняя перегонка, особенно на поздних стадиях, протекает достаточно вяло, и состарившиеся и свежеприготовленные растворы могут сильно отличаться друг от друга, хотя модуль и концентрация растворов одинаковы. Резкое разбавление растворов или перемена температуры также приводят подчас к неожиданным эффектам, касающимся анионного состава.

Переходя к основному рассматриваемому вопросу — твердению силикатного раствора, необходимо отметить, что для концентрированных силикатных растворов с высоким модулем исходный анионный состав раствора не определяется однозначно его концентрацией и модулем. Вид щелочного катиона, видимо, также не безразличен для полимерного распределения анионов. По этой причине и результат твердения может оказаться неодинаковым для растворов, заданных только модулем и концентрацией в

высокомодульном диапазоне. Наиболее заметно и явно выражено это обстоятельство в случае отверждения полисиликатных растворов и золей, отличающихся размером коллоидных частиц, т. е. степенью полимерности кремнезема.

Анализ процесса твердения жидкостекольной системы начнем с растворов очень низкого модуля $n \ll 0{,}5$ и достаточно высокой концентрации, чтобы pH раствора был велик. Анионный состав такого раствора простейший: только ионы SiO_4^{4-}. При испарении концентрация этих ионов станет возрастать. Никакой полимеризации [прямая реакция (б)] практически не будет протекать ввиду отсутствия неионных форм типа SiOH. Рост концентрации продолжится до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие

$$M_4SiO_4 \cdot mH_2O_{кр} \rightleftarrows 4M^+ + SiO_4^{4-},$$

если не возникнет препятствий на стадии зародышеобразования. Термодинамическая константа этого равновесия называется произведением растворимости

$$L = a_{SiO_4^{4-}} \cdot a_{M^+}.$$

Для малорастворимых солей несложного ионного состава произведение растворимости можно найти в справочной литературе. Для умеренно и хорошо растворимых солей определение подобных констант затруднено.

Большая часть кристаллизационной воды в кристаллогидратах относится к гидратационному окружению катионов, и число молекул воды в кристалле зависит от температуры, при которой происходит кристаллизация, и типа катиона. Так например, для солей калия образование кристаллогидратов нехарактерно, для силикатов натрия известно бо́льшее разнообразие кристаллических форм, отличающихся количеством молекул воды в кристаллогидрате, причем с понижением температуры процесса содержание воды возрастает.

С началом кристаллизации система становится двухфазной. В процессе испарения уменьшается только количество жидкой фазы, анионный состав силикатных ионов раствора останется постоянным. Поэтому состав донной фазы тоже остается неизменным до начала кристаллизации щелочи. Рост кристалла осуществляется попеременным вхождением катионов и анионов в состав кристаллической решетки, а стехиометрическое соотношение между ними и однородность структуры кристалла регулируется силами электростатического взаимодействия.

Если испарять разбавленный раствор с модулем несколько большим, чем в первом случае, результат будет отличаться от предыдущего (см. рис. 18). Раствор, как и раньше, будет представлен только ионными формами кремнезема, но из-за гидролиза, обусловленного меньшей концентрацией гидроксильных ионов, в

соответствии с реакцией (а) появятся ионы типа $HSiO_4^{3-}$ в бол шем количестве и в гораздо меньшем $H_2SiO_4^{2-}$. В ходе испа рения окажется превышенным произведение растворимост $Na_3HSiO_4 \cdot mH_2O$, равное $a^3_{Na^+} \cdot a_{HSiO_4^{3-}}$, и состав раствора начне изменяться в сторону уменьшения модуля, поскольку модул донной фазы выше модуля исходного раствора. Концентраци $HSiO_4^{3-}$ станет меньше, а ионов SiO_4^{4-} больше и, по мере ис парения, произойдет смена донных фаз и станет выпадать, как в первом случае, $Na_4SiO_4 \cdot mH_2O$.

На рис. 18 можно видеть, что из натриевых силикатных рас творов в очень широком диапазоне модулей, от 0,5 и выше, пр испарении выпадает двузамещенный ортосиликат натрия с тем ил иным числом молекул воды. Это означает, что если растворить воде $Na_4SiO_4 \cdot mH_2O$, то донной фазой, т. е. силикатом, которы будет выпадать в осадок, окажется $Na_2H_2SiO_4 \cdot xH_2O$. Раство при этом будет иметь модуль 0,5 и понижаться в процессе испаре ния, а донная фаза долго еще сохранит модуль, равный 1.

Следует отметить, что протолитические реакции, к которы относится и реакция (а), протекают обычно быстро, и это означает что при испарении раствора силиката распределение анионов п ионным формам будет в любой момент времени мало отличаться о равновесного.

Пока в растворе присутствуют только ионные формы кремне зема, относительная молекулярная масса анионов, рассчитанна по кремнезему, равна 60. Согласно данным табл. 9, относитель ная молекулярная масса начинает повышаться у очень разбавлен ных растворов силикатов где-то между модулями 0,5 и 1. По иссле дованиям Хоббеля (см. рис. 39), это наступает при модуля меньше 0,5. Такое расхождение обусловливается тем, что иссле дователи работали в разных диапазонах концентраций силикатов Так или иначе, но при некоторой концентрации гидроксильны ионов в растворе гидролиз ионных форм кремнезема заходи так далеко, что появляются полностью гидролизованные формы достигшие незаряженного молекулярного состояния Si(OH) Если взаимодействие между двумя ионами по типу реакции (б маловероятно из-за электростатического отталкивания, то межд молекулярной и ионной формами оно возможно. Так возникаю полимерные формы кремнезема. Они уже на ранних стадиях пр нимают трехмерное строение, где внутренние атомы кремни соединены связями Si—O—Si, а наружные атомы имеют хотя б одну связь SiOH. Последняя может существовать также в ионно форме SiO^-. При длине цепи, равной 4—5, происходит образо вание кольцевых структур, приобретающих затем трехмерно строение.

Зависимость полимерного состава от концентрации силикат ного раствора очень велика (см. табл. 16 и рис. 39). Если раство ($n=2$; 0,1 *M*) наполовину состоит из мономеров, еще 30% состав ляют ионы со степенью полимеризации 2—4, а остальное — боле

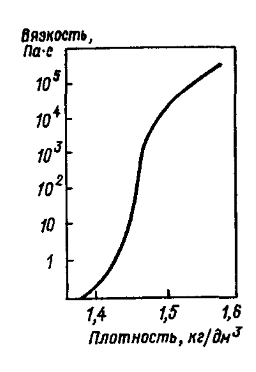


Рис. 43. Соотношение между вязкостью и плотностью при испарении раствора силиката натрия ($n=3,3$) при 20 °С. Раковистый излом появляется впервые около 4000 Па·с

высокомолекулярные полимеры, то такой же (по модулю) раствор 1,5 М по SiO_2 на 85% состоит из полимеров со степенью полимеризации выше десяти, а остальные ионные формы представлены единицами процентов. Раствор такого же модуля с плотностью 1,3 г/см^3 имеет молярность по SiO_2 равную 4,3. В таком растворе низкомолекулярные формы составляют менее 10%. Хорошо сформированная, не несущая внутри себя гидроксилов, сферическая частица кремнезема радиуса 1 нм имеет степень полимерности около 10, а радиуса 2 нм — около 100.

При удалении влаги из силикатного раствора, например путем испарения, концентрация всех частиц будет увеличиваться. Повышение концентрации гидроксильных ионов сдвинет реакцию (а) вправо, в сторону образования ионных форм кремнезема или увеличения заряда иона, и это будет происходить быстро. Следует отметить, что pH натриевых силикатных растворов, имеющих модуль 3 и выше, проходит через максимум при увеличении концентрации раствора. Этот максимум соответствует примерно 5% Na_2O в растворе. Гораздо медленнее происходит дальнейшая полимеризация по реакции (б). По наблюдениям исследователей, эта реакция протекает относительно быстро для низкомолекулярных форм и резко замедляется с увеличением степени полимерности. Скорость внутренней перегонки наименьшая и обычно несоразмерна со скоростью испарения. И концентрированные, и разбавленные растворы в ходе испарения изменяют свою вязкость, оставаясь внешне гомогенными (рис. 43), но анионный состав растворов после затвердевания оказывается разным. Разбавленный раствор сохранится более низкополимерным, чем концентрированный. Разница станет тем больше, чем быстрее будет скорость испарения. Низкополимерный раствор после затвердевания по структуре окажется более упорядоченным, чем концентрированный. Медленное испарение при повышенной температуре увеличит полимерность силикатов. Поэтому при получении легкорастворимых порошков щелочных силикатов, с точки зрения качества продукции, целесообразно проводить процесс быстро при низкой температуре, используя не очень концентрированные рас-

творы. В случае натриевых силикатов это приведет к более обводненным формам за счет гидратированных катионов.

Вейл [13] отмечает, что при испарении растворы силиката натрия проходят своеобразные стадии. Раствор с модулем 3,8 в ходе нарастания вязкости приобретал эластичность, так что мячик из такого загустевшего раствора прыгал лучше теннисного. Но при сильном ударе такой мяч раскалывался на куски со стекловидным раковистым изломом. Шарик из раствора с $n=1,6$ растягивался в длинный шнур, не проявляя эластичных свойств.

В проведенных нами исследованиях при испарении растворов силикатов калия (20 масс. % SiO_2, $n=2,5-3,5$) было обнаружено образование очень мало растворимых и практически не разлагающихся водой кристаллов гидрата тетрасиликата калия $K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, которые легко идентифицируются рентгенографически. Они образуются при $t>70$ °C тем больше, чем медленнее происходит испарение и чем выше температура. Поскольку кристаллизация происходит из уже имеющихся в растворе форм ионов, то следует предположить, что уже при малой концентрации достигается произведение растворимости по иону $[Si_8O_{12}(OH)_4O_4]^{4-}$. Это известный октаметр, имеющий форму куба, в вершинах которого находятся атомы кремния со степенью связности 3, причем четыре из восьми связей SiOH ионизированы. Образование различных высокомодульных кристаллических структур отмечалось также (в разд. 2.3) при повышенных температурах из растворов силиката натрия.

При комнатных температурах отвердевшие силикатные растворы с модулем около 3, как правило, аморфны.

Дальнейшие превращения в отвердевшей силикатной системе связаны с медленной потерей гидратационной воды в атмосферных условиях с поглощением углекислого газа $CO_2+OH^- \rightarrow HCO_3^-$, что вызывает миграцию ионов натрия к поверхности, образование кристаллических карбонатных структур и формирование маловодного кремнеземного каркаса. Последнее приводит к возрастанию водостойкости системы. Особенно быстро растет водостойкость затвердевших силикатов четвертичного аммония в связи со способностью катиона к разложению.

При быстром испарении влаги из большого объема силикатного раствора на поверхности возможно образование корки, что свидетельствует о том, что в вязких растворах диффузия молекул воды к поверхности может оказаться лимитирующей стадией процесса и существенно замедлить сам процесс. При этом текстура внешних и внутренних слоев затвердевшего раствора окажется различной. Возможно, это явление обусловлено образованием градиента концентрации воды по толщине слоя. По этой причине жидкое стекло редко используют для затвердевания в больших массах. Только в производстве низкомодульных ($n \approx 1$) гидросиликатов натрия, например $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$, раствор доводят до нужного состава; остывая, он затвердевает в массе без испарения.

Особо следует сказать о твердении литиевых силикатных растворов, поскольку известные безводные силикаты лития практически нерастворимы. Твердеют растворы силиката лития при комнатных температурах с образованием аморфных твердых фаз, не обладающих водостойкостью, что, вероятно, обусловлено высокой энергией гидратации катиона лития. Однако отвердевшие силикаты лития довольно быстро станут набирать водостойкость с поверхности при соприкосновении с открытым влажным воздухом. С поверхности начнется поглощение углекислого газа и образование нерастворимого безводного карбоната лития и также нерастворимого гидратированного кремнезема. Термическая дегидратация затвердевшего силиката лития делает его водостойким в покрытиях и пленках. Ион лития имеет координационное число 4 по кислороду, т. е. в ближнем гидратационном окружении у него четыре молекулы воды, но радиус гидратированного иона у него наибольший из всех щелочных металлов. Это означает, что гидратационная оболочка иона лития многослойная.

Известно, что при нагревании концентрированного раствора силиката лития ниже 100 °C он застывает сплошной белой аморфной массой, которая при охлаждении постепенно снова переходит в прозрачный жидкий раствор. Видимо, в этом случае не происходит образования связи Si—O—Li, но частично дегидратированный при повышении температуры катион осаждает крупные силикатные анионы. Аналогичное явление имеет место в производстве растворов полисиликатов лития автоклавным способом, когда полученная взаимодействием активного кремнезема с раствором LiOH система после остывания частично разжижается, образуя раствор полисиликата.

Прочная многослойная гидратная оболочка катиона лития, возможно, обусловливает устойчивость весьма концентрированных и высокомодульных растворов силиката и полисиликата лития при хранении, в отличие от калиевых и особенно натриевых растворов, которые при модулях выше 4 обладают малой жизнеспособностью и склонны к самопроизвольному гелеобразованию.

При высыхании жидкого стекла содержание оставшейся в геле воды зависит от температуры и влажности воздуха. С увеличением влажности воздуха при данной температуре гель станет поглощать влагу, т. е. проявлять гигроскопичность. Однако влагопроницаемость затвердевших гелей мала. По данным Вейла [13], низкотемпературные жидкостекольные калиевые и натриевые связки имеют содержание воды 20—30 масс. % и прочность на разрыв порядка 12—15 МПа. При старении связки обычно теряют значительную часть своей первоначальной прочности. Водостойкость жидкостекольных связок со временем заметно возрастает и позволяет эксплуатировать изделия, но без погружения в воду. После затвердевания в течение недели (или больше) поверхность изделия может быть обработана различными реагентами для увеличения водостойкости.

При склеивании жидкостекольными связками с низкой вязкостью или при нанесении покрытий из них на материалы, способные хорошо впитывать влагу (бумага, картон, штукатурка и т. д.), происходит частичное разделение связки. Вода вместе со щелочными компонентами и частью кремнезема впитывается, оставляя в покрывающем слое полимерную часть кремнезема. Это явление во многих отношениях нежелательно, так как резко изменяются адгезионные и иные свойства покрытия, а также прочностные свойства материала во впитавшем слое. Чтобы избежать этого, вязкость связки необходимо увеличить до такой степени, чтобы пропитки покрываемого материала не происходило. При непрерывном конвейерном производстве свойства связки строго подгоняют под покрываемый материал и механическое оборудование с учетом межоперационного времени.

3.2. Поведение жидкостекольных систем при повышенных температурах

При умеренном нагревании натриевые жидкие стекла по мере потери влаги увеличивают вязкость и затвердевают, когда содержание воды понижается до 20—30%. Выше 100 °С скорость потери веса снижается и обращается в ноль около 600 °С, когда гидратные формы кремнезема полностью отдадут воду.

Весьма важен темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях стекла окажется выше атмосферного давления, то произойдет вспучивание материала. Этим явлением пользуются для получения пористых материалов, резко снижая внешнее давление в нагретой системе в той стадии, когда жидкое стекло еще сохраняет пластичность. Такой же результат получается при быстром повышении температуры после гранулирования жидкого стекла, так как существует значительный градиент влажности материала от поверхности к центру гранулы [58, 59].

В других случаях, когда жидкое стекло используется как связующее в бетонах, желательно получить наиболее плотные и прочные структуры. Пористость в бетонах возникает как за счет уменьшения объема жидкого стекла в ходе потери влаги и образования крупных пустот, так и из-за возникновения капиллярной пористости затвердевшего жидкого стекла при его дальнейшем высушивании.

Пористость собственно затвердевшего жидкого стекла, высушенного при разных температурах, была определена нами для калиевых систем различных модулей, начиная от трех и кончая золями, стабилизированными калиевой щелочью. Также была измерена удельная поверхность по азоту методом БЭТ. Пористость определяли измерением эффективной плотности ($\varrho_{эф}$) пикнометрическим методом и кажущейся плотности ($\varrho_к$). Затвердевшие в течение недели растворы в слое 2—3 мм затем сушили до постоянного веса при различных температурах. Данные приведены в табл. 21.

Таблица 21. **Пористость и удельная поверхность самопроизвольно затвердевших в слое составов системы $K_2O—SiO_2—H_2O$, высушенных при разных температурах**

Исходный раствор			Продукт твердения		
Силикатный модуль *n*	Плотность, г/см³	pH	Температура сушки, °С	Удельная поверхность по азоту, м²/г	Пористость, $1-\varrho_к/\varrho_{эф}$
3,32	1,24	11,8	20	1,0	0,05
			60	2,2	0,11
			150	1,5	0,13
5,00	1,19	11,5	20	1,0	0,07
			60	1,0	0,09
			150	—	0,35
10,0	1,16	11,1	20	—	0,28
			60	23,0	0,27
			150	10,0	0,42
42,6	1,12	10,7	20	89,6	0,39
			60	100,0	0,40
			150	130,0	0,45

Чем ниже модуль жидкого стекла, тем выше проявляется склонность системы изменять при потере воды свой общий объем, мало изменяя сплошность структуры. И наоборот, золи стремятся сохранить свой общий объем, создавая пористость при потере воды.

Равновесная сушка, т. е. высушивание жидкого стекла до постоянного веса при каждой температуре, и вопросы кинетики сушки описаны в разд. 4.3.

При дальнейшем нагревании обезвоженного силиката, как отмечает Вейл [13], стекло увеличивается в объеме при температуре ниже ликвидуса градусов на 300 и это приводит к частичной потере прочности. Затем прочность начинает существенно возрастать за счет анионной полимеризации и уплотнения всей системы при непосредственном возникновении безводных стекольных связей. Водостойкость системы на этом этапе заметно возрастает. Вблизи 1000 °С начинают протекать реакции между силикатом и теми или иными наполнителями, если силикат находится в составе жаростойкого бетона, и после достаточной выдержки при этой температуре система приобретает свою эксплуатационную прочность и жаростойкость максимум до 1600 °С (в зависимости от наполнителя) с началом размягчения под нагрузкой 0,2 МПа при этой температуре [57].

Высокотемпературные фазовые превращения безводных натриевых и калиевых стекол можно увидеть по диаграммам в разд. 2.1 и 2.2.

При распылительной сушке натриевого жидкого стекла для получения легкорастворимых порошков температуру воздуха можно повышать до 300 °С, сокращая соответственно время сушки. Для калиевого жидкого стекла такое повышение недопустимо из-за образования нерастворимых форм силиката калия. Силикаты лития при потере гидратной влаги в районе 150—200 °С начинают превращаться в формы, нерастворимые в воде, и материал быстро приобретает водостойкость.

Силикаты четвертичных аммонийных оснований при нагревании начинают разлагаться и теряют не только воду, но и органическую составляющую. На рис. 41 приведены кинетические данные этого процесса при различных температурах. Видно, что нагревание до 300 °С приводит к потере подавляющей части органики. Гидрат тетраметиламмония разлагается с образованием триметиламина и метилового спирта

$$(CH_3)_4NOH \rightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH.$$

Более сложные тетраалкилы аммония термически диссоциируют по схеме

$$R_3(R'-CH_2-CH_2)NOH \rightarrow R_3N + H_2O + R'-CH=CH_2.$$

Силикат при этом превращается в частично гидратированный кремнезем, система становится полностью нерастворима в воде, но сохраняет влагопроницаемость. Переход от силиката четвертичного аммония к кремнезему не нарушает целостность пленок и покрытий и используется в практических целях.

Особую область использования растворимых стекол образуют технологии, в которых получение жидкого стекла и его отверждение совмещаются в одном непрерывном процессе [57]. Такая технология включает совместный сухой помол растворимого стекла, части наполнителя и отвердителя. Затворяя по месту использования такую смесь водой и получая требуемые композиции, при повышенной температуре, подчас изменяющейся по заданному графику, проводят операции образования жидкого стекла и отверждения всей композиции. Когда растворимым стеклом являются гидратированные порошки силикатов калия или натрия, растворяющиеся при обычной температуре за несколько минут, то такая технология в физико-химическом отношении мало отличается от обычного процесса использования жидкого стекла в соответствующей композиции.

Другое дело, когда используют безводные растворимые стекла. Большей частью применяют не очень высокомодульные порошки с повышенной щелочностью. Они растворяются лучше, и с применением автоклава, т. е. при температуре выше 100 °С, растворение продолжается десятки минут, часы и может вообще не завершаться полностью. Образовавшееся в системе жидкое стекло

вступает во взаимодействие с не очень активным отвердителем, которым может быть и собственно наполнитель; система приобретает начальную прочность, и в дальнейшем, повышая температуру по заданному графику, проводят полное отверждение.

Использование более щелочных растворимых стекол, повышенная температура и необходимое давление пара позволяют связывать карбонатные породы, прежде всего известняки, магнезит, доломиты, достигая прочности на сжатие несколько десятков МПа. Подобная технология была опробована также с алюмосиликатами, некоторыми кремнеземсодержащими породами и целым рядом наполнителей, практически не взаимодействующих с жидким стеклом при обычной температуре [57]. Основная трудность применения безводного растворимого стекла в виде порошков заключается в отработке температурного режима, который бы позволил в достаточной степени растворить стекольный порошок и затем при более высокой температуре и давлении пара провести реакцию с наполнителем.

3.3. Отверждение жидкого стекла реагентами

Это наиболее часто встречающийся способ перевода жидкого стекла в твердое состояние. Способ отличается большим разнообразием, что позволяет удовлетворять самые различные требования по кинетике процесса — от практически мгновенного осаждения до весьма малой скорости, растягивающей процесс на сутки и более. Помимо регулирования скорости, введение отвердителей часто играет и другую роль: сообщение вяжущей системе необходимых технологических параметров или придание требуемых свойств затвердевшей системе. Этими свойствами могут быть прочность, эластичность, пластические свойства, влаго- или газопроницаемость или непроницаемость, водостойкость, кислотостойкость, жаростойкость и т. д.

Можно сказать иначе: жидкое стекло обладает высокой реакционной способностью, и введение в жидкостекольную систему в значительных количествах тех или иных наполнителей и модификаторов почти всегда отражается на кинетике отверждения. Не так просто найти вещества, которые были бы инертны по отношению к жидкому стеклу. Поэтому рецептуру той или иной системы необходимо отрабатывать сразу по всей совокупности свойств и до отверждения, и после него.

3.3.1. Отверждение повышением модуля системы

Увеличение силикатного модуля жидкого стекла осуществляется обычно нейтрализацией части или всей щелочи, содержащейся в жидком стекле. Это достигается введением кислоты сильной или слабой, твердой (в том числе и в форме катионита)

или в виде раствора, гидро- или пиросолей, способных к гидролизу, нормальных гидролизующихся солей или их растворов, например NH_4Cl, $Al_2(SO_4)_3$, различных буферных систем с pH меньшим, чем у жидкого стекла, кислых газов или газовых смесей, содержащих кислые газы, таких как SO_2, CO_2, HCl. Используются также органические соединения, способные вступать в реакции с ионами гидроксила, например сложные эфиры, белки, эфиры кремневой и угольной кислот, ацетали, полиизоцианаты.

Иногда бывает полезно оценить устойчивость жидкого стекла, его способность к отверждению, и для этого вводят понятие, называемое «порогом коагуляции». Порог коагуляции характеризуют массовым процентом Na_2O, нейтрализация которого вызывает коагуляцию.

Порог коагуляции увеличивается с возрастанием концентрации силикатов в растворе и с уменьшением модуля жидкого стекла. Для растворов натриевых силикатов он примерно соответствует достижению pH=10 и $n=4$.

Следует иметь в виду, что реакции $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ или $HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^-$, где A — анион кислоты, протекают в диффузионном режиме, т. е. так быстро, что лимитирующей стадией является скорость смешения реагентов. Поскольку раствор жидкого стекла обычно имеет высокую вязкость, на границе раздела фаз возникают мембраны из скоагулировавшей кремнекислоты, и без сильного разбавления жидкого стекла не удается избежать гетерогенности системы при смешении. На рис. 34 показано, что зависимость времени гелеобразования от pH среды крайне велика, в то же время технические характеристики образующегося геля кремнезема существенно зависят от pH, при котором этот гель образовался.

Поэтому естественно желание технолога провести процесс нейтрализации раствора силиката при контролируемых условиях, что оказывается достаточно непростой задачей.

Как известно [2], при pH<6 молекулы нейтрализованного силиката полимеризуются со скоростью тем большей, чем выше pH, до размеров примерно 2 -3 нм, затем рост резко замедляется, происходит связывание этих частиц в цепочки и сетки без изменения их концентрации в объеме и развивается, таким образом, структура визуально гомогенного геля. При pH=6 и при высокой концентрации электролитов, включая соль, образующуюся при нейтрализации щелочи, происходит скорее осаждение кремнезема, чем гелеобразование. При более высоких pH, вплоть до 10, преобладает процесс коагуляции кремнезема, если ионы щелочного металла не выводятся из раствора, например катионитом. Коагуляция кремнезема происходит под воздействием катионов, особенно многозарядных, и обнаруживается сразу по помутнению раствора из-за образования крупных агрегатов. Иногда, после того как основная масса кремнезема скоагулирует и его концентрация в растворе существенно понизится, образуется непрозрачный гель.

Если катионы щелочного металла в процессе нейтрализации связывать или выводить из раствора, частицы кремнезема будут медленно расти выше 2—3 нм путем внутренней перегонки с образованием золя.

В большинстве случаев, при использовании достаточно концентрированных растворов силикатов, вода после нейтрализации не отслаивается от осажденного кремнезема, а происходит высыхание геля, сопровождающееся уменьшением объема системы и возникновением напряжений в силикатном каркасе. Поэтому для получения высокой прочности затвердевшей структуры целесообразно использовать жидкие стекла с высокой плотностью, где эти явления проявляются в меньшей степени. Ионы щелочного металла, если это не литий, и при высыхании геля, и позднее обладают довольно высокой подвижностью и мигрируют по поверхности кремнезема, образуя в отдельных пустотах сростки кристаллов соли, а оставшийся кремнезем с уходом ионов натрия приобретает водостойкость.

Такого же рода сложности возникают при использовании в качестве отвердителей гидросолей, гидролизующихся солей, твердых органических кислот. Они почти все растворяются в диффузионном режиме, создавая в ближайшем своем окружении кислую среду с высокой концентрацией солей, а на более дальней периферии, там, где pH приближается к нейтральному, происходит коагуляция кремнезема, создавая перегородки между кислотой и щелочной областью. Процесс нейтрализации со временем замедляется, но все равно остается достаточно быстрым и для вяжущих систем неудобен в использовании. Нейтрализация кислотой применяется для получения кремнегелей из жидкого стекла, для придания водостойкости затвердевшим жидкостекольным покрытиям.

Нейтрализация жидкого стекла кислыми газами, в том числе углекислым газом, используется в литейном деле для приготовления форм и стержней. Песок, очищенный от пыли, смачивается небольшим количеством жидкого стекла, из этой смеси формуется изделие, которое затем отверждается продувкой углекислым газом в течение 0,5—2 мин. Жидкого стекла требуется так мало, что оно не заполняет все пространство между зернами, но каждая песчинка обволакивается раствором. Таким образом, вся структура остается пористой, с большой поверхностью контакта с углекислым газом. Это создает идеальные условия для использования кислых газов: пористая структура и тонкий слой раствора силиката, покрывающий каждую песчинку. Однако если необходима высокая прочность системы, то она достигается, прежде всего, наиболее плотной упаковкой зерен песка, что, помимо давления формования, требует определенного распределения зерен по размерам и оптимальной вязкости жидкого стекла. При этом зависимость прочности от содержания стекла в системе проходит через острый максимум. Часть этой зависимости представлена

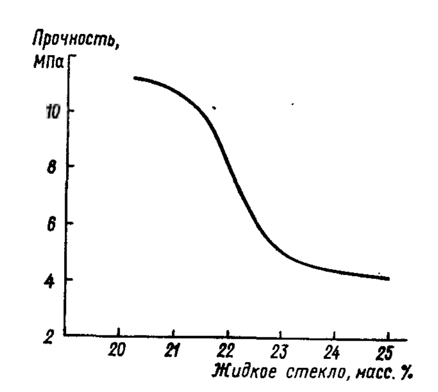


Рис. 44. Зависимость прочности на разрыв от содержания жидкого стекла ($Na_2O \cdot 3,3\,SiO_2$, $\varrho = 1,39$ г/см^3) в смеси с песком после сушки до постоянного веса при 49 °C [13]

на рис. 44. Условие максимальной прочности иногда не согласуется с обеспечением необходимой пористости. При непродолжительной продувке, когда жидкое стекло сохраняет щелочную реакцию, процесс идет по уравнению: $2OH^- + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$, и карбонат-ион с ионом натрия образуют кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, который при стоянии на воздухе выветривается, а при нагревании до $t = 32$ °C плавится в собственной кристаллизационной воде.

Более продолжительная продувка приведет к менее щелочной, близкой к нейтральной, реакции жидкого стекла, и в этих условиях образуется бикарбонат натрия по реакциям:

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3\,;$$
$$CO_3^{2-} + H_2O + CO_2 \rightarrow 2HCO_3^-.$$

Бикарбонат натрия начинает разлагаться при температуре выше 50 °C с выделением CO_2 и образованием Na_2CO_3.

После продувки углекислым газом литейные формы просушивают нагретым воздухом, после чего в вяжущей системе остаются частично гидратированный кремнезем и сода. Слабощелочная среда обусловливает адгезию вяжущего к песку, но при высокой температуре во время заполнения металлом литьевых форм ионы натрия способствуют спеканию и создают проблемы при отделении отливок от форм и при регенерации песка.

При использовании вяжущих систем очень часто возникают два противоречивых требования. После приготовления система должна сохранять необходимые для укладки технологические свойства, т. е. обладать достаточно высокой жизнеспособностью; с другой стороны, после укладки вяжущее должно быстро набирать прочность. Продувка углекислым газом или дымовыми газами с последующей просушкой в этом отношении удобна, обеспечивая в нужный момент быстрое схватывание, но неприемлема для отверждения сплошных больших масс.

Когда вяжущие системы используются на потоке в непрерывном производстве, где время от одной операции до другой жестко регламентировано, удобно пользоваться жидкими отвердителями, которые смешиваются с жидким стеклом в виде раствора или тонкой эмульсии. К таким отвердителям относятся сложные эфиры легких органических кислот, а также эфиры угольной и кремневой кислот, омыляющиеся под действием щелочи жидкого стекла:

$$RCOOR' + OH^- \rightarrow RCOO^- + R'OH.$$

Различные эфиры имеют свои константы скорости этой реакции. Но большинство используемых эфиров-отвердителей весьма ограниченно растворимы и образуют самостоятельную фазу в виде капель эмульсии. Вокруг этих капель образуются силикатные полупроницаемые мембраны, которые разрываются осмотическим давлением, и механизм действия таких отвердителей оказывается сложным. Состав отвердителя смешением различных эфиров и замедляющих или ускоряющих добавок подбирается для данного технологического объекта, а также отрабатывается его необходимая дозировка.

Примерные скорости взаимодействия отдельных эфиров с жидким стеклом приведены ниже:

Эфир	Время, мин
Моноацетат этиленгликоля	<1
Диацетат этиленгликоля	~45
1,3-диацетат глицерина	~4
Триацетат глицерина	~90
1,2-пропиленкарбонат	4—6

Особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла, занимают фторсиликаты щелочных металлов. Их особенность заключается в том, что они не только взаимодействуют со щелочью, понижая ее содержание, но выделяют при своем разложении кремнекислоту, которая в твердеющей системе заметно уплотняет ее, понижая пористость. Реакция протекает между фторсиликатным ионом и ионами гидроксила

$$SiF_6^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows Si(OH)_4 + 6F^-.$$

Это типичная реакция замены лиганда в комплексах, но она сопровождается сменой координационного числа атома кремния и, как часто бывает в таких случаях, комплексы со смешанными лигандами оказываются крайне неустойчивыми. Реакция обратима и в кислых средах протекает в обратном направлении.

Введение порошка Na_2SiF_6 в натриевое жидкое стекло, как и в других случаях смешения с твердыми кислыми отвердителями, сразу вызывает коагуляцию силиката и гелеобразование вокруг зерна. Поэтому порошок фторсиликата натрия обычно предварительно смешивают с наполнителем, а затем уже с жидким стеклом. Иногда, как например при приготовлении жидких самотвердеющих смесей в литейном деле, используют раствор кремнефтористой кислоты. Реакция в этом случае протекает очень быстро, и чтобы сохранить хоть на несколько минут живучесть системы, кислоту берут в количестве, нейтрализующем только часть (1/4 или 1/3) общей щелочи жидкого стекла. При получении кислотостойких бетонов и замазок кремнефторид натрия, в соответствии с отработанными на практике рецептурами, вводят в количестве большем, чем нужно для нейтрализации всей щелочи жидкого стекла [67]. Так например, для нейтрализации всей щелочи, содержащейся в натриевом жидком стекле ($n=3$, $\rho=1{,}45$ г/см^3), кремнефторида натрия требуется чуть меньше 16% от массы стекла, при $n=2$ и $\rho=1{,}40$ г/см^3 необходимо 18 масс. % кремнефторида натрия. Рекомендуемые рецепты предлагают 25–30 масс. % Na_2SiF_6 для кислотостойких замазок. После нейтрализации всей щелочи жидкого стекла разложение фторсиликата натрия полностью прекратится, и это означает, видимо, что в затвердевшей системе практически целесообразно одновременное присутствие и Na_2SiF_6, и $Si(OH)_4$. Полезно также отметить, что в кислой среде написанная реакция пойдет в обратном направлении, если NaF, образовавшийся при изготовлении замазки, будет присутствовать в системе в достаточной концентрации. Поэтому отмывка NaF после затвердевания будет способствовать увеличению кислотостойкости как из-за удаления открытого для влаги NaF, так и вследствие вступления в реакцию еще части Na_2SiF_6 и забивки пор кремнегелем.

3.3.2. Коагуляция кремнезема из силикатных растворов нейтральными электролитами и водорастворимыми органическими веществами

Названный процесс широко представлен в технологии получения кремнегелей, силикагелей, ксерогелей. Он непосредственно не используется в вяжущих системах, но весьма важен для понимания формирования физико-механических характеристик кремнегелей, образующихся при отверждении жидкого стекла кислотами. Как уже упоминалось, при постепенном подкислении раствора силиката до pH=9—10 в щелочной среде происходит интенсивное укрупнение силикатных анионов за счет более мелких в связи с нейтрализацией отрицательных зарядов на кремнеземе кислотой. При этом образуются не рыхлые агрегаты, а достаточно плотные компактные частицы. Этот рост останавливается при дальнейшем понижении pH и уступает место гелеобразованию, т. е. формированию пространственной сетки из этих первичных частиц практически без изменения концентрации кремнезема в любом элементе объема системы. Эта сетка после промывки и сушки, сопровождающейся усадкой, является основой ксерогеля, пористость, плотность, прочность и другие характеристики которого зависят от величины первичных частиц кремнезема, выраставших перед гелеобразованием, от плотности сетки из этих частиц и характера разрушений сетки при усадке. С гелеобразованием конкурирует другой процесс — коагуляция. Он заключается в том, что первичные частицы кремнезема сшиваются гидратированными ионами натрия $[Na(H_2O)_6]^+$ или другого электролита с образованием очень непрочных рыхлых агрегатов, которые легко пептизируются при разбавлении раствора. Эти агрегаты, будучи высушены до ксерогелей, образуют тонкие кремнеземные порошки, практически не обладающие механической прочностью.

Процесс коагуляции происходит для данной концентрации силикатного раствора и данного pH при создании определенной пороговой концентрации электролита. При этом нужно учитывать и сам силикат в качестве электролита. Коагуляция сопровождается большим или меньшим осаждением образовавшихся агрегатов, и концентрация кремнезема перестает быть одинаковой в любой части системы.

Центрифугированием можно усилить процесс разделения осадка и маточного раствора.

Когда в раствор силиката, обычно тоже частично нейтрализованного, добавляют спирты, кетоны или другие водорастворимые органические вещества или насыщают раствор аммиаком, происходит расслоение системы на две жидкие фазы. В «органической» фазе оказывается бóльшая часть кремнезема с модулем более высоким, чем исходный, в «водной» фазе концентрируются электролиты: соли и щелочи. Концентрация кремнезема в «органической» фазе может быть доведена до высоких степеней и в дальнейшем использована для получения кремнегелей. Оба процесса — введение электролитов или органических веществ в жидкое стекло — с физико-химической точки зрения, объединяет потеря устойчивости силикатного раствора в результате перераспределения воды между компонентами.

Существует огромное количество предложенных технологий, в которых, варьируя температуру процесса, тип и концентрацию добавляемой соли, концентрацию и модуль силикатного раствора, время выдержки системы при низком, но щелочном pH, получают структуры, обладающие самой различной пористостью, прочностью в затвердевшем состоянии. Этот опыт, весьма подробно описанный Айлером [2], полезно знать и учитывать при создании того или иного варианта отверждения жидкого стекла в вяжущих системах.

3.3.3. Отверждение жидкого стекла соединениями кальция и других двухвалентных металлов

Взаимодействие растворов силикатов с соединениями кальция занимает важное место в практической химии и заслуживает отдельного анализа. Чтобы разобраться в огромном количестве известных из практики фактов, подытожим общехимические сведения, характеризующие их состояние и поведение в водной среде.

Вода медленно разлагает путем гидролиза кристаллическую решетку таких силикатов кальция, как $3CaO \cdot SiO_2$, с образованием $Ca(OH)_2$ и гидросиликатов кальция с меньшей основностью, чем исходный. Еще более медленно подвергается гидролизу $2CaO \cdot SiO_2$, а менее основные силикаты кальция практически не взаимодействуют с водой. В водном растворе $NaClO_4$ при $pH = 8 \div 9$ комплексы типа $[CaOSi(OH)_3]^+$ неустойчивы и образуются только при избытке солей [60]. Ионы Ca^{2+} не образуют двойных связей с одним атомом кислорода, а в щелочных растворах кальций существует в форме Ca^{2+}, $CaOH^+$, $Ca(OH)_2$. На поверхности кремнезема в водных растворах ионы Ca^{2+} адсорбируются так, что на один поверхностный атом кремния приходится ион кальция. Поскольку в щелочных средах поверхность коллоидных частиц кремнезема ионизирована и в целом заряжена отрицательно, адсорбция приводит к полной или частичной перезарядке и является причиной коагуляции. Перезаряженная в специальных условиях, такая поверхность сама может адсорбировать, например, анионы жирных кислот, создавая гидрофобность коллоидных частиц.

Осаждаемые солями кальция из растворов жидкого стекла силикаты кальция аморфны при обычных температурах. Кристаллические продукты могут образовываться или в автоклавных условиях, или из очень разбавленных растворов с низкой щелочностью, а также при старении. Осаждение силикатов щелочноземельных, многовалентных и тяжелых металлов возможно, как правило, при pH чуть меньших, чем pH осаждения соответствующих гидроксидов. Поэтому при смешении двух растворов наряду с силикатами металлов или раньше их всегда образуются в большем или меньшем количестве (в зависимости от интенсивности перемешивания) как гидроксиды металлов, так и гели кремнезема (см. разд. 2.4.4). Ионы кальция в воде сильно гидратированы. В некоторых случаях, например при взаимодействии Ca^{2+} со фторид-ионом, в водных средах образуются студенистые слизи высокой степени оводненности, и при комнатных температурах они не обнаруживают даже признаков кристаллизации, хотя растворимость кристаллов CaF_2 крайне мала.

При взаимодействии Ca^{2+} с силикатами образованию кристаллических продуктов препятствует также многообразие форм силикатных анионов, не позволяющее строить кристаллическую структуру. Айлер [2] отмечает, что кристаллизация силикатов кальция при комнатных температурах возможна только при развитии деструктивных процессов, приводящих к образованию мономерных силикатных анионов. Поэтому развитию процессов кристаллизации силикатов кальция будут способствовать повышение температуры, высокая щелочность системы и дефицит воды в ней.

Одним из авторов были проведены методом вращающегося диска исследования по кинетике растворения водорастворимых солей в растворах, содержащих осаждающий ион, т. е. ион, с которым растворяющаяся соль могла образовать малорастворимое соединение. Было обнаружено, что с увеличением концентрации осаждающего иона скорость растворения росла до некоторого предела, после которого резко уменьшалась из-за блокировки поверхности растворяющейся соли новообразованиями. Концентрация, при которой наступала пассивация, была тем выше, чем больше были растворимость растворяющейся соли, скорость перемешивания и чем меньше сродство осаждающего иона к осаждаемому. Схожесть параметров кристаллических решеток обеих солей также играет роль в процессе пассивации.

Учитывая все изложенное, можно ожидать, что при смешении жидкого стекла с раствором, например $CaCl_2$, из-за различия pH растворов на границе двух жидких фаз быстрее всех будет протекать реакция гидролиза [обратная реакция (а), см. 3.1]. Нейтрализация заряда анионов приводит к их моментальной коагуляции на стыке фаз, и если концентрация силикатов достаточно велика, образуется мембрана с отрицательным зарядом со стороны силиката и положительным со стороны раствора хлорида кальция. При высокой вязкости силикатного раствора мембрана превратится постепенно в гелевую оболочку из скоагулировавшего кремнезема с небольшим градиентом концентрации по кальцию со стороны раствора $CaCl_2$ и по натрию со стороны силиката. Так происходит, после просушки от внешней влаги, образование гранул из капель жидкого стекла или различных смесей на его основе, обладающих некоторой водостойкостью наружного, частично кальцинированного слоя, но не обладающих влагонепроницаемостью [58, 59]. Подобной технологией можно воспользоваться для обратной задачи — капсулирования кремнеземом водорастворимых соединений различных металлов и малорастворимых окислов.

При хорошем перемешивании не очень вязких растворов мембрана будет непрерывно разрушаться, что даст возможность взаимодействия силикатов с ионами кальция с образованием $\equiv Si{-}O{-}Ca^+$, $\equiv Si{-}O{-}CaOH$, $\equiv Si{-}O{-}Ca{-}O{-}Si\equiv$. Образование первого вида частиц означает перезарядку мицелл кремнезема, их коагуляцию и вовлечение в качестве противоионов Cl^- в конечный продукт. Образование последнего вида частиц представляет собой образование гетерополимеров, т. е. происхо-

дит сшивка кремнеземных анионов ионами кальция с образованием более сложных структур. Гетерополимеры, так же как и силикатные гомополимеры, в щелочной среде необходимо рассматривать как динамичные системы с высокими абсолютными скоростями прямых и обратных реакций, особенно в случаях, когда степень связанности кремнезема невелика. Поэтому можно говорить о времени жизни кальция в связке Si—O—Ca до очередного разрыва связи. Это время жизни в твердеющей системе будет непрерывно возрастать как из-за потери влаги, так и вследствие увеличения вязкости.

Результат взаимодействия растворов солей кальция с жидким стеклом заключается в коагуляции силикатного раствора. Состав выпавшего аморфного осадка существенно зависит от того, что к чему приливали, от интенсивности перемешивания, от концентрации используемых растворов, от pH образовавшейся реакционной смеси и может включать в себя как гидроокиси кремнезема и кальция, так и силикаты кальция с захваченными ионами хлора. Такой характер взаимодействия наблюдается с большинством солей двухвалентных металлов. О нем очень часто говорят как о соосаждении гидроокисей металла и кремния, об адсорбции гидроокиси металла на коллоидном кремнеземе или, наоборот, об осаждении кремнезема на окислах и гидроокисях металлов. В очень разбавленных растворах с $pH=8\div10$ взаимодействие реагентов может проявляться в виде опалесценции, появляющейся через часы или сутки после смешения растворов. Присутствуя в малых концентрациях, ионы двухвалентных металлов, и в частности ионы кальция, вызывают флокуляцию коллоидных форм кремнезема из слабощелочных растворов за счет образования связей ≡Si—O—Ca O—Si≡, но если ионы кальция предварительно переведены в растворимые хелатные формы, то осаждение кремнезема не происходит [2].

Хелатами называются циклические соединения с металлами типа оксалата кальция

$$\begin{matrix} O{=}C{-}O \\ | \\ O{=}C{-}O \end{matrix} \Big> Ca,$$

где одна молекула кислоты без образования двойных связей занимает обе валентности металла, что создает особую прочность молекулы. К хелатам относятся комплексоны металлов, например трилон Б.

Хелатный цикл состоит обычно из пяти, шести и более атомов, но иногда возможно образование четырехатомных циклов, что характерно для сульфатных и карбонатных анионов [62] с образованием

$$O_2S \Big< \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big> Ca \text{ или } OC \Big< \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \Big> Ca.$$

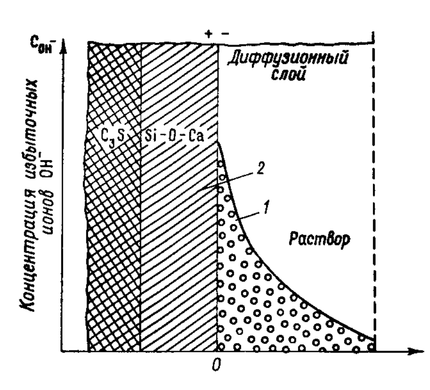
Комплексоны, как известно, используются в аналитической химии для количественного определения различных поливалентных металлов за счет связывания их в прочные, но, обычно, растворимые хелатные формы, за счет чего подчас осуществляется переход в раствор даже весьма мало растворимых соединений этих металлов. В кинетике процессов, где образуются или разрушаются силикаты кальция, возможность реализации хелатов, включающих ион кальция, может играть заметную роль. Способность силикатного тетраэдра образовывать хелаты с кальцием или другими поливалентными металлами в литературе не отмечается.

Различные содержащие кальций соединения с невысокой растворимостью часто используются для отверждения жидкого стекла. Кроме того, жидкое стекло употребляется как добавка в вяжущие системы. Поэтому анализ взаимодействия жидкого стекла с кальцийсодержащими твердыми фазами представляет интерес, особенно с такими как $3CaO\cdot SiO_2(C_3S)$ и $2CaO\cdot SiO_2(C_2S)$, — одними из основных составляющих многих цементов. Механизм реакций, возникающий в системе C_3S — вода, полностью не известен, но многочисленные работы по гидратации цемента и отдельных его компонентов с водой позволяют создать следующую картину. В кристаллической решетке $3CaO\cdot SiO_2$ существуют следующие виды химических связей: ≡Si—O—Ca— и —Ca—O—Ca—. Если первые довольно устойчивы по отношению к воде, то вторые быстро взаимодействуют с протоном воды по реакции

$$-Ca{-}O{-}Ca{-} + H_2O \rightarrow {-}Ca^+ + H{-}O{-}Ca{-} + OH$$

Это позволяет перейти в раствор из нескольких поверхностных слоев твердой фазы части окиси кальция, слабо связанной с основным каркасом кристаллической решетки (рис. 45).

В результате на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой и начинается индукционный период. Измерение дзета-потенциала показывает, что твердая фаза заряжена положительно по отношению к раствору [61]. Этот положительный заряд образуют ионы кальция, жестко связанные с кристаллической решеткой системой связей $Si{-}O{-}Ca^+$, поскольку известно, что с одним силикатным тетраэдром SiO_4^{4-} ион кальция связан только одной связью, не образуя хелатов. Со стороны раствора плотную часть двойного электрического слоя образуют гидроксильные ионы, часть из которых связана с ионами кальция специфически, т. е. химической связью, а не только электростатически. Известно, что в растворе гидроокиси кальция значительная часть кальция находится в форме $Ca(OH)^+$ и даже молекул $Ca(OH)_2$. Далее в глубь раствора ионы OH^- образуют диффузную часть двойного электрического слоя, создающую потенциал течения, или дзета-потенциал. Со стороны твердой фазы к раствору примыкает тонкая, порядка четырех слоев кристалли-



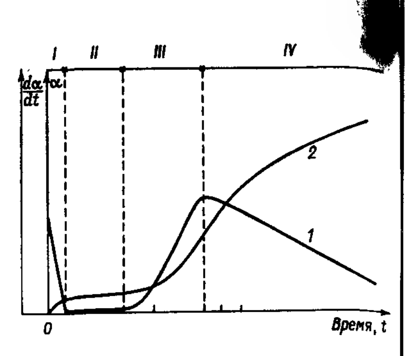


Рис. 45. Строение границы раздела фаз при гидратации $3CaO \cdot SiO_2$
1 — зависимость избыточной концентрации OH^- по толщине диффузионного слоя; *2* — несколько атомных слоев полуразрушенной кристаллической решетки $3CaO \cdot SiO_2$

Рис. 46. Изменение степени гидратации α (*2*) и скорости гидратации $\frac{d\alpha}{dt}$ (*1*) от времени
I, II, III, IV — стадии гидратации

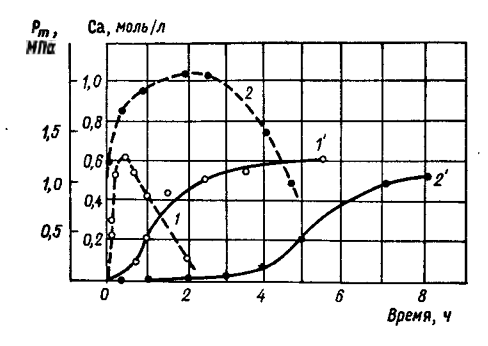


Рис. 47. Изменение концентрации Ca в жидкой фазе и пластической прочности (P_m) в процессе твердения смеси: жидкое стекло ($n=1,5$) и 7% C_2S [39]
1 — C_{Ca}; *1'* — P_m; C_{SiO_2}=3,38 моль/л; *2* — C_{Ca}; *2'* — P_m; C_{SiO_2}=4,84 моль/л

ческой решетки, пленка, частично сохранившая каркас и связи исходной структуры, но потерявшая часть ионов кальция и оксидных ионов, место которых могут занять молекулы воды. Следует особо отметить, что изолированные друг от друга кремнекислородные тетраэдры исходной структуры связывает именно кальций и эти связи должны быть разорваны, чтобы разрушилась вся система. Двойной электрический слой создает потенциальный барьер как для заряженных частиц, так и для полярных молекул воды.

Описанная система достаточно устойчива, но не равновесна и даже не метастабильна; просто абсолютные скорости возможных реакций крайне малы. Она во многих чертах похожа на пассивное состояние металлов в агрессивных средах или на описанную ранее блокировку осаждающим ионом процесса растворения соли.

Кинетическая кривая гидратации алита (рис. 46), определенная непосредственно или из термокинетических данных [61, 63],

в точности воспроизводит классическую зависимость степени превращения от времени для топохимических реакций и, если это так, то следующее за индукционным периодом ускорение реакций в рассматриваемой системе связано с возникновением и расширением нового фронта реакции: старая фаза – новая фаза. Развитие зародышей новой фазы, образовавшихся в полуразрушенном поверхностном слое, и увеличение поверхности по новому фронту создает известное возрастание скорости реакции, наступающее после индукционного периода. Обычно лимитирующая стадия топохимических реакций совершается в один-два элементарных акта, например поворот элемента структуры по оси связи или диффузионный скачок частицы по поверхности раздела.

Когда новый фронт реакции охватит всю поверхность гидратирующейся частицы C_3S, наступает максимум скорости реакции, соответствующий точке перегиба на кинетической кривой. Процесс начинает затухать в связи с сокращением поверхности реакции. Двойной электрический слой исчезает или уменьшается, как только хотя бы часть кальция из кристаллической решетки приобретает подвижность.

По наблюдениям исследователей отношение Ca/Si в поверхностном слое твердой фазы на ранних стадиях равно 2,5 и выше, а позднее оно падает до 1,5 2. Падение связано с окончанием индукционного периода. Основанием для этого падения является реакция гидролиза

$$\begin{matrix} Si \diagdown \\ Ca^{+} \diagup \end{matrix} O + H_2O \rightarrow Si{-}OH + Ca^{2+} + OH^-.$$

Это протолитическая реакция перехода протона от молекулы воды к связывающему кислороду. Как указывалось ранее, в щелочной среде возможно также протекание гидролиза по принципу трансатаки силикатного тетраэдра гидроксильным ионом

$$OH^- + \equiv Si{-}O{-}Ca^+ + H_2O \rightarrow H{-}O{-}Si\vdots + Ca(OH)_2.$$

Термодинамическим обоснованием возможности такой реакции является то, что pH жидкой фазы в индукционный период равен 12,3—12,5. При таком сравнительно невысоком pH равновесное распределение мономерных силикатных анионов таково, что основную их часть составляют ионы $H_2SiO_4^{2-}$. Это и соответствует появлению гидратов силиката кальция низкой основности, и только когда pH жидкой фазы возрастет, основность гидросиликатов может повыситься.

Если рассматривать систему $\beta{-}2CaO \cdot SiO_2{-}H_2O$, то все основные идеи, изложенные выше, сохранятся. $\beta{-}2CaO \cdot SiO_2$ имеет кристаллическую структуру, в которой некоторые ионы кальция и оксид-ионы слабее связаны с основным кристаллическим каркасом и способны медленно переходить в раствор из тонкого

поверхностного слоя. Их будет гораздо меньше, чем у C_3S, дефектов кристаллической структуры окажется меньше, и все последующие процессы станут развиваться медленнее, но качественно одинаково.

Предложенная схема, подытоживая основные исследования по гидратации силикатов кальция, помогает уяснить как действуют различные добавки в раствор, в том числе и щелочных силикатов, на процесс гидратации. Так, введение в раствор анионов, закрепляющих двойной электрический слой, т. е. образующих с Са прочные связи, плохо разрушаемые водой, замедлит процесс гидратации. Это ионы OH^-, F^-, PO_4^{3-} и т. п. Анионы карбонатов, сульфатов, оксалатов, склонные к образованию хелатов, большей частью не блокируют поверхность растворяющейся фазы, несмотря на малую растворимость соответствующих соединений кальция, а образуют осадки непосредственно в растворе что приводит к увеличению скорости растворения. Интересно отметить, что ионы HCO_3^- замедляют процесс растворения и гидратации силикатов кальция, несмотря на менее щелочную реакцию среды. Анионы, образующие с кальцием хорошо растворимые соли, внедряясь в плотную часть двойного электрического слоя, будут способствовать переходу кальция в раствор. Особую роль играет Cl^-, который и в электрохимических процессах является деполяризатором, замещая OH^- на границе раздела фаз, причем концентрация Cl^- на несколько порядков выше, чем OH^-. Но введение в раствор хлоридов щелочных металлов не так эффективно, как добавление хлоридов кальция и, возможно, магния. Магний выведет из состава раствора практически все OH^--ионы, осаждаясь в виде MgClOH, а кальций более мягко свяжет гидроксильные ионы, сам дольше оставаясь в растворе, понижая его pH и разрушая двойной электрический слой.

При введении трех- или двухкальциевого силиката в концентрированные растворы жидкого стекла, порядка нескольких молей SiO_2 на литр, дзета-потенциал если и возникает, то незначительный, только за счет разности концентраций силикат-ионов в той и другой фазе. Кроме того, pH жидкого стекла почти на порядок ниже, чем необходимо для создания блокировки гидроксильными ионами межфазного перехода, и жидкое стекло обладает огромным буферным действием. Поэтому скорость перехода в раствор ионов кальция велика и индукционный период практически не возникает.

Ионы кальция мягко связываются силикатными анионами, оставаясь в растворе до тех пор, пока концентрация связанного кальция не возрастет до такой степени, что ускорится вторичный процесс сшивания силикатных ионов между собой ионами кальция и образование макроагрегатов силикатов кальция, выпадающих в осадок.

Приведенная общая картина гидратации силикатов кальция в водных средах, в том числе и их взаимодействие с жидким стеклом, опирается на многочисленные исследования, часть из которых интересно здесь привести для обсуждения отдельных деталей процесса. Табл. 22 иллюстрирует влияние щелочи на гидратацию β- и γ-C_2S на ранних стадиях. В обоих случаях щелочная среда создавалась добавлением к воде щелочи до pH=11 и степень гидратации оценивалась по величине потерь при прокаливании твердой фазы.

Таблица 22. **Потери при прокаливании, %, при гидратации C_2S в водной и щелочной среде [39]**

Время гидратации, ч	Водная среда		Щелочная среда, pH=11	
	γ-C_2S	β-C_2S	γ-C_2S	β-C_2S
0,0	0,17	0,18	0,21	0,49
0,5	0,21	0,21	—	1,01
1,0	—	0,24	0,17	1,01
2,0	0,27	0,49	0,25	1,07
4,0	0,27	0,87	0,31	1,21
6,0	0,68	0,90	0,33	1,26

Из табл. 22 следует, что введение щелочи несколько увеличивает степень гидратации (α) на самой первой стадии (см. кинетическую кривую гидратации на рис. 46), но на второй стадии индукционный период в присутствии щелочи растягивается для β-C_2S более чем в два раза, что свидетельствует о блокирующем действии гидроксильных ионов во втором периоде.

На рис. 47 представлена кинетика твердения (по нарастанию пластической прочности) жидкого стекла с модулем 1,5 при введении в качестве отвердителя порошка β-$2CaO \cdot SiO_2$, а также изменения концентрации кальция в жидкой фазе. Переход кальция в раствор осуществлялся в этом случае сразу с максимальной скоростью, минуя первый, второй, третий периоды гидратации, и в дальнейшем только ослабевает. Кальций в растворе связывается силикатными ионами, но прочность начинает нарастать, когда скорость образования агрегатов за счет сшивания кальцием силикатных ионов с образованием связок ⋮Si—O—Ca—O—Si⋮ и выпадения этих агрегатов в виде твердой фазы существенно возрастет. Поэтому концентрация кальция в растворе сначала замедляется в своем росте, а затем начинает уменьшаться, т. е. растворимые формы в процессе твердения играют роль промежуточных соединений. Максимальная концентрация Са выступает как величина, при которой скорость перехода Са в раствор равна скорости его выпадения в твердую фазу. Эта последняя скорость определяется концентрацией и модулем жидкого стекла. Скорость перехода кальция в раствор, если она лимитируется стадией диффузии, будет мало зависеть от природы кальцийсодержащих твердых фаз и станет сильно зависеть от их природы при ограничении процесса растворения химическими стадиями,

Таблица 23. Предельная концентрация Ca, моль/л, в растворах силиката натрия различных модулей и концентраций [39]

Исходная Ca-фаза	$n=1,5$		$n=1,98$		$n=3,4$	
	Исходная концентрация SiO_2	Предельная концентрация Ca	Исходная концентрация SiO_2	Предельная концентрация Ca	Исходная концентрация SiO_2	Предельная концентрация Ca
C_2S	2,30	0,165	2,28	0,209	2,40	0,20
C_3S	2,32	0,170	2,36	0,207	2,40	0,20
$Ca(OH)_2$	2,35	0,172	2,30	0,200	2,40	0,20
C_3S	3,10	0,620	3,05	0,360	2,82	0,20
C_3S	5,00	1,100	5,05	0,500	3,98	0,22

Таблица 24. Влияние KF на процесс гидратации клинкера и его отдельных фаз [65]

Вид и состав затворителя, масс.%	Время гидратации, сут	Предел прочности при сжатии, МПа					
		C_3S	β-C_2S	C_3A	C_4AF	CA	Цементный клинкер
	1	—	—	—	—	—	9
Вода — 100	3	12	0	1	52	14	27
	28	32	16	5	76	50	55
	180	57	40	6	80	76	57,5
Жидкое стекло — 100, $\varrho=1300$ кг/м^3	3	Мгновенное схватывание		47	15	0	Мгновенное схватывание
	28			70	22	0	
	180			92	110	0	
Раствор KF — 100 $\varrho=1300$ кг/см^3	1	—	—	—	—	—	22
	3	0	0	0	0	13	38
	28	7	5	4	4	28	43
	180	50	42	19	75	50	60
Жидкое стекло — 85, раствор KF — 15	1	—	—	0	0	0	86
	3	50	17	0	0	0	85
	28	80	55	0	0	0	110
	180	90	102	0	0	0	120

например при использовании менее основных, чем $2CaO \cdot SiO_2$ силикатов кальция. Это рассуждение может быть подтверждено табл. 23 из того же источника [39].

В работе [64] блокирование поверхности портландцементного клинкера фосфат-ионами приводило к понижению концентрации кальция в жидкой фазе на полтора порядка в начальный период взаимодействия клинкера с жидким стеклом. Фосфат натрия (2,5 масс. %) вводился вместе с частью воды в систему перед добавлением жидкого стекла ($n=3,2$; $\varrho=1450$ кг/м^3) в количестве 10 масс. % от количества цемента.

Использование KF в качестве замедлителя гидратации цемента и его отдельных фаз при их затворении раствором жидкого стекла исследовано в работе [65] и представлено в табл. 24.

Действительно, силикатные фазы и C_3A существенно ускоряются в гидратации при замене воды жидким стеклом, причем ранний набор прочности реализуется, видимо, главным образом за счет силикатов, образующихся из жидкого стекла при переходе кальция в раствор. Более позднее нарастание прочности обусловлено скорее медленной гидратацией Ca-содержащей фазы по обычному механизму в условиях потери подвижности системы. К сожалению, авторы [65] не указали модуль жидкого стекла, но если $n=3$, то 40% кремнезема вяжущей системы находится в жидком стекле и 60% в β-C_2S.

При использовании C_3S кремнезем делится примерно пополам между фазами. Естественно, что ранее образовавшиеся гидросиликаты кальция будут менее основными, чем получившиеся позднее, и в затвердевшей системе будет существовать градиент концентраций по кальцию.

Необходимость использования больших количеств фтористого калия для требуемого замедления гидратации силикатных фаз свидетельствует о том, что роль фтора состоит не только в блокировке поверхности твердой фазы, но и в перехвате перешедших в раствор ионов кальция. Сродство ионов кальция к иону фтора гораздо больше, чем к силикатному иону. Если на 100 г C_3S используется 15 г раствора KF, то это означает, что в системе атомов Ca в 14 раз больше, чем атомов фтора, но в раствор из C_3S переходит только чуть больше трети кальция. Образование цепочек $\geq$Si—O—Ca—F, не способных к сшиванию силикатных частиц, является основой замедления начального схватывания.

На алюминатные фазы раствор жидкого стекла и KF действуют иначе, и четких закономерностей по табл. 24 не прослеживается. Можно предполагать, что было использовано жидкое стекло разных модулей. Так или иначе, но в низкоосновных фазах CA или CS появляются в кристаллической решетке связи Si—O—Si или Al—O—Al, которые разрываются гидроксильными ионами, и для активизации таких фаз в вяжущей системе требуются гораздо более щелочные затворители — или низкомодульные жидкие стекла, или непосредственно щелочи.

Касаясь отношения жидкого стекла к другим Ca-содержащим твердым фазам или, в более широком смысле, к твердым фазам, содержащим двухвалентные металлы, способные в принципе осаждать силикаты из раствора, следует отметить ярко выраженную избирательность, подчас почти непредсказуемую. Пожалуй, естественно, что структуры, сложившиеся за геологические периоды, или вещества сильно отожженные ведут себя как инерты по отношению к жидкому стеклу, в то время как эти же вещества, образованные в более мягких условиях, активно с ним взаимодействуют. Этим обстоятельством широко пользуются, и подбором температуры обжига твердой фазы создают требуемую активность по отношению к жидкому стеклу. Так, например, поступают с окисью магния. Более непонятно то, что мел вводят в

жидкостекольные краски как инерт, практически не влияющий на жизнеспособность краски, т. е. не осаждающий силикаты из раствора и вполне совместимый с жидким стеклом. В то же время известняк и мрамор с той же степенью измельчения могут рассматриваться как отвердители.

3.3.4. Взаимодействие жидкого стекла с некоторыми металлами

Как известно, на воздухе свежая поверхность алюминия быстро покрывается окисной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. В щелочных растворах эта пленка растворяется; алюминий лишается защитного покрытия и корродирует, вытесняя водород из воды, а также окисляясь растворенным кислородом. Введение в щелочной раствор в микроколичествах жидкого стекла полностью ингибирует оба эти процесса, покрывая поверхность алюминия тонкой пленкой [13]. Эта пленка почти невидима на глаз и не растет больше чем на толщину 20—50 мкм. Она является результатом взаимодействия силиката и алюмината, обладает диэлектрическими свойствами, т. е. служит изолятором, и к тому же обладает химической стойкостью и механической прочностью. Такого рода ингибирование осуществляется в растворах Na_2CO_3, Na_3PO_4, $NaOCl$, в растворах аминов при концентрации кремнезема максимум 0,025%. Защитная пленка на алюминии существенно упрочняется при обработке горячим 5%-ным раствором $Na_2O \cdot 3{,}3SiO_2$.

Хорошо известны термостойкие алюминиевые краски на силикатной основе. Высокомодульное жидкое стекло ($n \approx 4$, $\varrho = 1{,}25$ г/см^3) смешивается с чешуйчатым порошком алюминия. При этом наблюдается вспенивание из-за реакции выделения водорода, которое постепенно подавляется образующейся пленкой на поверхности металла. Несмотря на подавление реакции, держать такие краски в закрытой таре недопустимо. Кроме алюминия используется в подобных красках также магний и их сплавы. Возможно добавление в систему различных инертных наполнителей или умеренных отвердителей, таких как MgO. После сушки покрытого такими красками металла изделие подвергается тепловой обработке до 800 °С. При более высоких температурах происходит частичное сплавление металла покрытия с металлом основы.

Популярны краски на основе силиката натрия и цинкового порошка, которые используются как протекторная защита железа и стали, в том числе и в морской воде. Цинк также вытесняет водород из воды в щелочных растворах. Краска может пузыриться, и для подавления выделения водорода и повышения живучести краски частицы цинка предварительно покрывают тонкой пленкой кремнезема или вводят сильные окислители типа хромата, перманганата. Можно смешивать цинковую пыль и сурик даже в таких соотношениях, как 2:1, и использовать жидкое стекло с модулем 2,5, но обычно предпочитают более высокомодульные растворы силикатов. Живучесть красок очень сильно зависит от температуры; по утверждению Вейла [13], цинковые краски с суриком сохраняют живучесть 15 мин при 32 °С и более 10 ч — в холодных условиях.

Цинковые краски требуют отверждения для большинства предложенных рецептов. Это может быть термонагрев (3 ч при 230 °С) или внесение в атмосферу CO_2, или обработка раствором кислоты после сушки. Были предложены самоотверждающиеся водостойкие цинковые краски на основе полисиликата лития с модулями 4,8 и 8,0. Как и на алюминии, на цинке при обработке силикатом натрия образуется тонкая нерастворимая пленка. Чтобы краска стала водостойкой, вероятно, необходимо, чтобы контактное расстояние между частицами цинка в краске было соизмеримо с толщиной этой пленки. Поэтому дисперсность порошков для цинковых красок очень высока и строго регламентирована в дозировке каждой градации.

Порошок кремния, а также силициды железа и ряда других металлов иногда используются для отверждения силикатных составов, поскольку кремний медленно вытесняет водород из воды и переходит в форму гидратированного кремнезема, повышая модуль жидкого стекла и выходя за пределы его устойчивости. При этом добавившийся кремнезем уплотняет и упрочняет образовавшийся по отвердевании камень. Реакция окисления $Si + 4H_2O \rightarrow 2H_2 + Si(OH)_4$ требует много воды, что тоже способствует упрочнению. Однако выделяющийся водород создает ненужную пористость. Если водород улавливать окислителем в момент выделения, то окислителя нужно избыточное количество.

3.3.5. Наполненные системы

Когда жидкое стекло играет роль связующего между частицами того или иного наполнителя, прочность структуры, образовавшейся после высыхания при обычной температуре, зависит от многих факторов, но по характеру разлома затвердевшего камня можно определить наиболее слабое место образовавшегося материала. Разрушение может носить адгезионный характер (по местам стыка связующего и наполнителя) или когезионный (преимущественно по связке или по наполняющему материалу). Жидкое стекло обладает хорошей адгезией к большинству материалов, что легко определяется по углу смачивания. Силикатные растворы с модулями ниже 3,5 –3,7 хорошо смачивают все виды неорганических стекол и керамик, асбест, целлюлозу, натуральную и синтетическую шерсть, волос, нейлон, несмолистое дерево, глины, алюмосиликатные породы, силикатные, карбонатные, фос-

фатные, окисные минералы. Они дают хороший контакт с железом, алюминием, цинком, свинцом и другими металлическими поверхностями, а также со стиролом и многими пластполимерами. Время смачивания при этом может быть разным и в сильной степени зависеть от вязкости жидкого стекла. Сажа, графит, жиры, воски силикатными растворами щелочных металлов не смачиваются и действуют как разделяющие слои. Растворы силикатов четвертичного аммония, особенно такие как силикат тетраэтаноламмония, обладают лучшей смачиваемостью многих органических полимерных материалов.

Хорошее смачивание материала обусловливает хорошую адгезию в затвердевшем состоянии. Поэтому большинство затвердевших композиций на жидком стекле разрушаются когезионно или по смешанному механизму. Если от затвердевшей системы требуется высокая прочность, то при этом, естественно, используются прочные композиционные материалы, значительно превышающие по физико-механическим характеристикам затвердевшее жидкое стекло. Казалось бы, в этом случае прочность композиции должна была бы определяться физико-механическими свойствами жидкого стекла. Однако даже в простейшем случае склеивания поверхностей различных материалов жидким стеклом обнаруживается разнообразие прочностных характеристик.

Анализ данных табл. 25 показывает, помимо очевидной зависимости прочностных характеристик от модуля и времени сушки, некоторое различие прочности связи разных материалов. Это различие, небольшое при малом времени сушки, становится весьма существенным с его возрастанием. При связывании неорганических материалов — окислов, карбонатов, кварца, силикатов, алюмосиликатов – разнообразие физико-механических характеристик еще более заметно и свидетельствует о не совсем инертном характере связываемого материала. Слой связывающего стекла из-за участия в нем атомов или группировок связываемого материала сплошь и рядом оказывается неоднородным по толщине. Время твердения, т. е. время значительной потери подвижности отдельных элементов взаимодействующей системы, часто слишком мало по сравнению с временем протекания межфазной реакции между связывающим и связываемым материалом. Поэтому оказывается, что толстый слой связки менее прочен, чем тонкий.

При отработке рецептур силикатных красок время протекания межфазной реакции между твердыми компонентами и жидким стеклом определяет живучесть краски. Различные компоненты, используемые в красках, разделяют по их активности в отношении жидкого стекла на ряд групп.

Компоненты пассивные: слюда, титановые белила, кобальтовые и кадмиевые окисные пигменты, полевой и тяжелый шпат, кирпич. Они не посылают своих ионов в раствор силиката, и затвердевшая пленка жидкого стекла оказывается водорастворимой и с соответствующей прочностью.

Таблица 25. Прочность склеивания (МПа) силикатом натрия различных поверхностей [13]

Модуль *n*	Вид испытания	Время сушки, сут	Никель	Мягкая сталь	Чугун	Медь	Бронза	Алюминий	Олово	Свинец	Стекло: Один слой клея	Стекло: Два слоя клея	Дерево сухое (орех)
2,45	Растяжение	17	1,4	1,4	1,4	2,0	1,4	1,4	1,4	—	2,0	1,4	—
	Сдвиг	17	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	—	—	—	—	2,7
2,9	Растяжение	17	3,5	3,5	3,5	4,1	3,5	2,7	3,5	—	6,9	3,5	—
	Сдвиг	17	2,7	3,5	2,7	3,5	2,7	2,7	2,7	—	—	—	3,5
3,0	Растяжение	26	6,9	8,3	7,6	6,9	9,7	6,2	6,2	4,8	4,1	5,5	—
	Сдвиг	26	4,1	5,5	4,1	7,6	6,2	3,5	2,7	—	—	—	4,8
3,3	Растяжение	26	9,0	9,0	7,6	9,7	10,4	4,8	6,9	—	4,1	5,5	—
	Сдвиг	26	5,5	6,2	5,5	6,9	8,3	4,8	4,8	—	—	—	2,7

Компоненты пониженной активности: мел, мраморная мука, тальк, волластонит, окись хрома, двуокись марганца, сурик железный, черный железо-окисный пигмент, отожженные окись магния и окись алюминия, различные алюмосиликатные породы, кварцевый песок.

Компоненты активные: окись цинка, карбонаты магния, доломит, охра глинистая, брусит, гидраргиллит, мука из битого стекла, бронзовые и алюминиевые пудры, цинковые пыли. Эти вещества в короткий срок при хорошем измельчении обеспечивают переход жидкого стекла в твердое водонерастворимое состояние.

Компоненты высокоактивные: известь, компоненты портландцемента, окись магния (неотожженная), свинцовый сурик, свинцовые белила, фторосиликаты.

Предложенная градация очень приближенная. Активность большинства окислов и карбонатов зависит от их происхождения. Как почти во всех гетерогенных реакциях, где твердое вещество реагирует с жидкой фазой, химический состав твердой фазы еще не указывает на кинетику процесса.

Глава 4

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО РАСТВОРИМОГО И ЖИДКОГО СТЕКЛА

Основным способом промышленного производства жидкого стекла является автоклавное растворение в воде щелочно-силикатных твердых стекол (растворимого стекла — силикат-глыбы) состава $Na_2O \cdot nSiO_2$, $K_2O \cdot nSiO_2$ и $K_2O \cdot pNa_2O \cdot SiO_2$ (дуплекс-процесс). Такие щелочно-силикатные стекла производятся в качестве товарного продукта в виде силикат-глыбы (ГОСТ 13079—81 «Силикат натрия растворимый», ОСТ 21-3 –86 «Силикат калия растворимый» и «Силикат натриево-калиевый и калиево-натриевый растворимый» — ТУ 21-23-109—78). Промышленное производство жидкого стекла включает производство натриевого жидкого стекла и калиевого жидкого стекла. В отдельных случаях производится также натриево-калиевое жидкое стекло.

Автоклавное растворение силикат-глыбы, как правило, осуществляется самими потребителями жидкого стекла на предприятиях соответствующего профиля, где действуют специальные участки производства жидкого стекла (на машиностроительных предприятиях, бумажных фабриках, строительных комбинатах и т. д.). Таким образом, основной способ производства жидкого стекла включает два самостоятельных передела, реализуемых на предприятиях различного профиля: производство силикат-глыбы (растворимых силикатов натрия и калия) и производство собственно жидкого стекла (автоклавное растворение силикат-глыбы

Второй способ получения жидких стекол включает прямое растворение кремнеземсодержащих компонентов в едких щелочах с получением требуемых щелочно-силикатных растворов (жидких стекол) в один этап на одном технологическом переделе. Несмотря на кажущуюся простоту возможных технологических решений, этот способ не получил значительного промышленного распространения в силу ряда причин, главными из которых являются нестабильность технологического процесса, определяемая широким диапазоном состава и свойств исходного кремнеземсодержащего сырья, высокие параметры процесса растворения (давление, температура), худшее по сравнению с жидким стеклом из силикат-глыбы качество готового продукта, большее количество промышленных отходов, дефицит едкой щелочи, сложность получения высокомодульных стекол.

В отдельных случаях жидкое стекло производится в качестве побочного продукта основного производства [27] или как один из продуктов комплексной переработки минерального сырья [17].

4.1. Производство растворимых силикатов натрия и калия (силикат-глыбы)

Растворимые силикаты натрия и калия являются продуктами производства (товарной продукцией) стекольных заводов страны различного профиля — заводов по производству строительного и технического стекла, заводов по производству стеклотары. Общий объем производства силикат-глыбы превышает 700 000 т в год. Из общего выпуска растворимых силикатов (силикат-глыбы) основное количество (свыше 90%) приходится на натриевую силикат-глыбу. Натриевая силикат-глыба является, как правило, содовой, лишь в отдельных случаях в качестве натриевого компонента применяют сульфат натрия, в основном в смеси с содой. Полученная натриевая силикат-глыба в этом случае является содово-сульфатной.

Характеристика растворимых силикатов натрия и калия (силикат-глыбы). Характеристика силикат-глыбы включает химический состав, определяющий содержание основных оксидов (R_2O, SiO_2), силикатный модуль n (SiO_2/R_2O, мол.) и содержание примесных компонентов стекла (Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, SO_3). Силикат-глыба характеризуется также видом исходного сырья (например, содовая, содово-сульфатная), внешним видом стекла, размерами кусков стекла, отгружаемого стеклозаводами.

Растворимый силикат натрия изготовляется в соответствии с ГОСТ 13079—81 двух видов: содовый и содово-сульфатный, при использовании в качестве щелочного компонента шихты соответственно соды и смеси соды и сульфата натрия. По внешнему виду

Таблица 26. **Химический состав промышленных силикатов натрия**

Наименование силиката натрия	Массовая доля оксидов, %						Силикатный модуль n
	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3+ $+Al_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	SO_3	
Низкомодульный содовый	70,8—73,4	25,3—27,9	<0,60	Не нормируется	<0,40	<0,30	2,61—3,0
Высокомодульный содовый	73,5—76,2	22,5—25,2	<0,60	То же	<0,40	<0,30	3,01—3,5
Содово-сульфатный	69,7—72,4	24,9—27,5	<1,0	»	<0,50	<1,25	2,61—3,0
Для производства синтетических моющих средств (содовый)	70,8—76,2	22,5—27,9	<0,48	<0,05	<0,25	<0,15	2,61—3,5
Для производства катализаторов и сорбентов	71,9—73,5	25,8—27,5	<0,48	Не нормируется	<0,25	<0,15	2,7—2,9

Таблица 27. Химический состав (%) промышленных натриево-калиевых силикатов

Оксид	Силикат калиево-натриевый КН-1	Силикат натриево-калиевый	
		НК-1	НК-2
SiO_2	66,0—69,0	69,3—72,0	71,5—73,5
K_2O	21,5—24,7	7,5—9,2	7,2—8,5
Na_2O	7,0—8,5	18,4—20,7	17,0—19,0
$(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ в пересчете на			
Al_2O_3, не более	0,70	0,80	0,80
CaO, не более	0,25	0,25	0,25
MgO, не более	0,15	0,15	0,15
SO_3, не более	0,35	0,35	0,35
Силикатный модуль	2,85—3,25	2,75—3,1	3,1—3,35

растворимый силикат натрия представляет собой бесформенные однородные прозрачные куски, не имеющие видимых механических включений. Вследствие наличия примесей допускается слабое окрашивание: содовой силикат-глыбы в слабо-зеленый, желтоватый или голубоватый цвет; содово-сульфатное стекло может иметь темно-зеленый или коричневый оттенок. Показатели химического состава выпускаемого промышленностью силиката натрия приведены в табл. 26.

При производстве силиката натрия высшей категории качества допустимое содержание примесных оксидов в стекле снижается для $Fe_2O_3+Al_2O_3$ до 0,55%, для CaO — до 0,30%, для SO_3 — до 0,25%.

Растворимый силикат калия в соответствии с ОСТ 21-3—80 должен представлять собой однородные прозрачные бесформенные куски, не содержащие видимых механических включений, голубоватого, желтоватого или зеленоватого оттенка. Химический

состав (в пересчете на прокаленное вещество) следующий (масс. %): SiO_2 — 65,5—69,1; CaO — не более 0,40; $Al_2O_3+Fe_2O_3$ — не более 0,60 (для покрытий электродов); $Al_2O_3+Fe_2O_3$ — не более 0,80 (для силикатных красок); SO_3 — не более 0,35; K_2O — 30,9—34,5; Na_2O — не более 1,0. Силикатный модуль 3,0—3,5.

Растворимый силикат калия применяют в основном для изготовления жидкого стекла, используемого в производстве силикатных красок, покрытий сварочных электродов и других целей.

Силикат натриево-калиевый и калиево-натриевый растворимый в соответствии с ТУ 21-23-109—78 характеризуется соотношением $K_2O:Na_2O=(75\pm1,25):(25\pm1,25)$ для калиево-натриевого и соотношением $Na_2O:K_2O=(70\pm1,5):(30\pm1,5)$ для натриево-калиевого стекла. Основная область применения — изготовление жидкого стекла для производства сварочных электродов. Нормы химического состава для таких видов силикатов (в пересчете на прокаленное вещество) приведены в табл. 27.

Для натриево-калиевых силикатов суммарный модуль n по данным раздельного определения K_2O и Na_2O рассчитывается по формуле

$$n=\frac{\%\ SiO_2}{0,967\cdot\%\ Na_2O+0,638\cdot\%\ K_2O},$$

где 0,967 и 0,638 — отношение молекулярных масс соответственно SiO_2/Na_2O и SiO_2/K_2O; % SiO_2; % Na_2O и % K_2O — массовая доля оксидов кремния, натрия и калия.

Сырьевые материалы. Кремнеземсодержащим компонентом для производства растворимых силикатов натрия и калия является кварцевый песок — тонкообломочная порода, состоящая преимущественно (>96%) из зерен кварца с размером частиц 0,15—0,3 мм. Примесями кварца в песке являются минералы глин (каолинит, монтмориллонит и др.), щелочные алюмосиликаты (полевые шпаты, слюда и др.), железосодержащие минералы, карбонатные примеси. Для производства силикат-глыбы вредными примесями в песке являются минералы, повышающие сверх установленных пределов содержание в щелочно-силикатном стекле таких компонентов химического состава, как Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO. Ограничения по содержанию в стекле примесей связаны с их отрицательным влиянием на процессы растворения силикат-глыбы в воде при производстве жидкого стекла. Кварцевый песок для силикат-глыбы должен соответствовать требованиям ГОСТ 22551—77. В большинстве случаев этому стандарту удовлетворяют природные пески без специального обогащения, однако иногда требуется обогащение местных песков (например, их промывкой для снижения содержания Fe_2O_3) или использование обогащенных песков, поставляемых централизованно.

Щелочесодержащими компонентами для производства содовой, содово-сульфатной и калиевой силикат-глыбы являются соответственно сода, сульфат натрия и поташ.

Для производства содовой силикат-глыбы применяется сода кальцинированная (безводная) Na_2CO_3 по ГОСТ 5100—85Е, для содово-сульфатной силикат-глыбы — сульфат натрия Na_2SO_4 в смеси с содой. Поташ K_2CO_3 — белый гигроскопичный порошок — используется в кальцинированной (безводной) форме по ГОСТ 10690—73 для получения калиевой силикат-глыбы.

Для производства калиево-натриевой и натриево-калиевой силикат-глыбы может применяться содово-поташная смесь, содержащая свыше 93% $K_2CO_3+Na_2CO_3$. Такая смесь является побочным продуктом переработки нефелиновых руд и концентратов на глинозем. При производстве содово-сульфатной силикат-глыбы в состав стекольной шихты вводят кокс (коксовую мелочь), который выступает в роли восстановителя.

Процессы силикатообразования и формирования силикат-глыбы. Стекольная шихта для производства силикат-глыбы представляет собой механическую смесь соды с кварцевым песком для варки содовой силикат-глыбы, поташа с кварцевым песком — для калиевой силикат-глыбы и соды, сульфата натрия и кокса с кварцевым песком для варки содово-сульфатной силикат-глыбы. Одновременно с перемешиванием компонентов осуществляют небольшое увлажнение (до 4—6%) шихты.

Увлажнение шихты способствует образованию на поверхности кварцевых зерен равномерно распределенной пленки щелочных соединений, что благоприятно сказывается на процессах силикатообразования.

Силикатообразование и последующее формирование силикат-глыбы являются многостадийными. Эти последовательно и одновременно протекающие высокотемпературные процессы взаимодействия компонентов как в твердом, так и жидком (расплавленном) состоянии включают: удаление гигроскопичной влаги (при 110—120 °С) и влаги кристаллогидратной, сформировавшейся, в частности, при увлажнении шихты — при температуре выше 200 °С; полиморфные превращения кварца ($\alpha \leftrightarrows \beta$-кварц, 575 °С), сульфата натрия ($\alpha \leftrightarrows \beta$-$Na_2SO_4$, 235 °С); термическую диссоциацию карбоната калия (410 °С); плавление компонентов шихты (Na_2CO_3 – при 855 °С); твердофазное образование силикатов натрия и калия (800—900 °С); образование эвтектических расплавов в системах $R_2O—SiO_2$; формирование спеков силикатов щелочных металлов и кварца; плавление образовавшихся спеков и растворение кремнезема в щелочно-силикатном расплаве; формирование стекломассы (1400 °С) и ее охлаждение.

Реакция силикатообразования при производстве содовой силикат-глыбы начинается при сравнительно низких температурах (380 °С) по схеме $SiO_2+Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2+CO_2$. Полное связывание соды завершается при температурах 920—950 °С. Продукты реакции представляют собой спекшуюся массу высокоосновных силикатов натрия (метасиликата натрия), кремнезема и щелочно-силикатного стекла переменного состава.

Схема реакции силикатообразования при производстве калиевой силикат-глыбы: $SiO_2+K_2CO_3 \rightarrow K_2O \cdot nSiO_2+CO_2$. Наиболее интенсивно образование силикатов калия фиксируется в температурном интервале 1000—1100 °С.

Специфика использования сульфата натрия в составе содово-сульфатной шихты связана с процессами его восстановления, которое обнаруживается начиная с 600 °С. Сульфит натрия при восстановлении сульфата не образуется, а схема восстановления описывается уравнениями [8]:

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S+2CO_2;\ Na_2S+2CO_2 \rightarrow Na_2CO_3+COS;$$

$$Na_2S+COS \rightarrow Na_2S_2+CO.$$

Интенсивное силикатообразование в сульфатсодержащих шихтах наблюдается в интервале 850—900 °С по схеме

$$Na_2SO_4+Na_2S+2SiO_2 \rightarrow 2Na_2SiO_3+SO_2+S.$$

Образовавшийся за счет реакций силикатообразования спек щелочных силикатов с кремнеземом при дальнейшем повышении температуры претерпевает физико-химические изменения, связанные с увеличением в системе количества расплава и растворением в нем кремнезема. Избыточное количество кремнезема по отношению к сформировавшимся щелочным силикатам составляет около 30% массы исходного SiO_2. Наиболее низкая температура появления щелочно-силикатного расплава при варке содовой силикат-глыбы — 780 °С, что соответствует эвтектике дисиликат натрия — кварц.

Для растворения кварца в силикатном расплаве и формирования однородного расплава, отвечающего составу промышленной силикат-глыбы, требуется температура до 1250 °С. На этапе стеклообразования остатки кварцевых зерен [8] медленно растворяются в вязком расплаве силикатов. Вокруг каждого зерна в результате растворения образуется пограничная зона с повышенным содержанием SiO_2. По мере насыщения зоны растворение кварцевого зерна затормаживается. Удаление избыточного диоксида кремния из реакционной зоны происходит диффузионным путем под влиянием градиента концентраций. Скорость диффузии SiO_2 в расплаве, определяющая скорость стеклообразования, зависит от таких факторов, как температура процесса, вязкость силикатного расплава, его поверхностное натяжение, характеристика зерен кварца (размер, форма, наличие включений), условия перемешивания расплава.

Осветление стекломассы (освобождение ее от видимых газовых включений, оставшихся после провара шихты или возникших дополнительно) и ее гомогенизация (получение химически и физически однородной массы) требуют дальнейшего повышения температуры стекла до 1400 °С, при которой и происходит выработка стекломассы для получения силикат-глыбы.

Технология производства растворимых силикатов натрия и калия

Технологический процесс получения силикат-глыбы (растворимых силикатов натрия и калия) включает следующие переделы производства: 1) прием, складирование, подготовка сырьевых материалов и приготовление стекольной шихты; 2) варка силикат-глыбы в ванной стекловаренной печи; 3) выработка и грануляция стекломассы, ее хранение и отгрузка. Ниже приведен пример основных технологических решений цеха содовой силикат-глыбы производительностью 100 000 т в год, по данным В. Н. Парицкого (Гипростекло). Технические показатели: мощность цеха обеспечивается ванной стекловаренной печью площадью варочной части 100 м^2 и производительностью 280 т стекломассы в сутки. Годовая потребность в сырьевых материалах: кварцевый песок — 89 334 т, сода — 42 796 т, всего — 132 130 т. Пески применены в природном виде, без обогащения; кальцинированная сода — техническая. Топливо — природный газ.

В состав цеха силикат-глыбы входит два отделения: отделение варки и выработки силикат-глыбы; дозировочно-смесительное отделение со складами сырья. Производство размещено в едином блоке по единому технологическому потоку: прием и хранение сырьевых материалов→подготовка сырья, дозировка и смешение→варка и выработка→хранение и отправка готовой продукции.

Шихта, подготовленная в дозировочно-смесительном отделении в количестве 338 т в сутки, подается к ванной печи системой ленточных конвейеров. Химический состав сырьевых материалов, %:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	NaCl
Песок	97,22	1,34	0,14	0,09	0,17	—	—
Сода	—	—	—	—	0,008	57,02	0,8

Расход сырьевых материалов на 100 кг стекла: песок — 75,6 кг, сода — 44,175 кг, всего — 119,775 кг.

Технологический процесс включает следующие операции (рис. 48). Песок поступает на склад цеха навалом в железнодорожных платформах и полувагонах, разгружается в траншеи склада, из которых забирается грейферным краном и штабелируется в напольном складе. Со склада в производство подается краном через бункера. Для сушки песка служат два сушильных барабана ⌀2×10 м. Просев песка производят на ситобуратах СМ-237. Высушенный и просеянный песок хранится в бункерах над весовыми линиями.

Сода поступает навалом в крытых вагонах, в вагонах типа «хоппер» и в мешках в крытых вагонах. Выгрузка соды, поступающей навалом в крытых вагонах, производится пневморазгрузчиком ТА-33 в силос, из хопперов — самотеком в бункера, расположен-

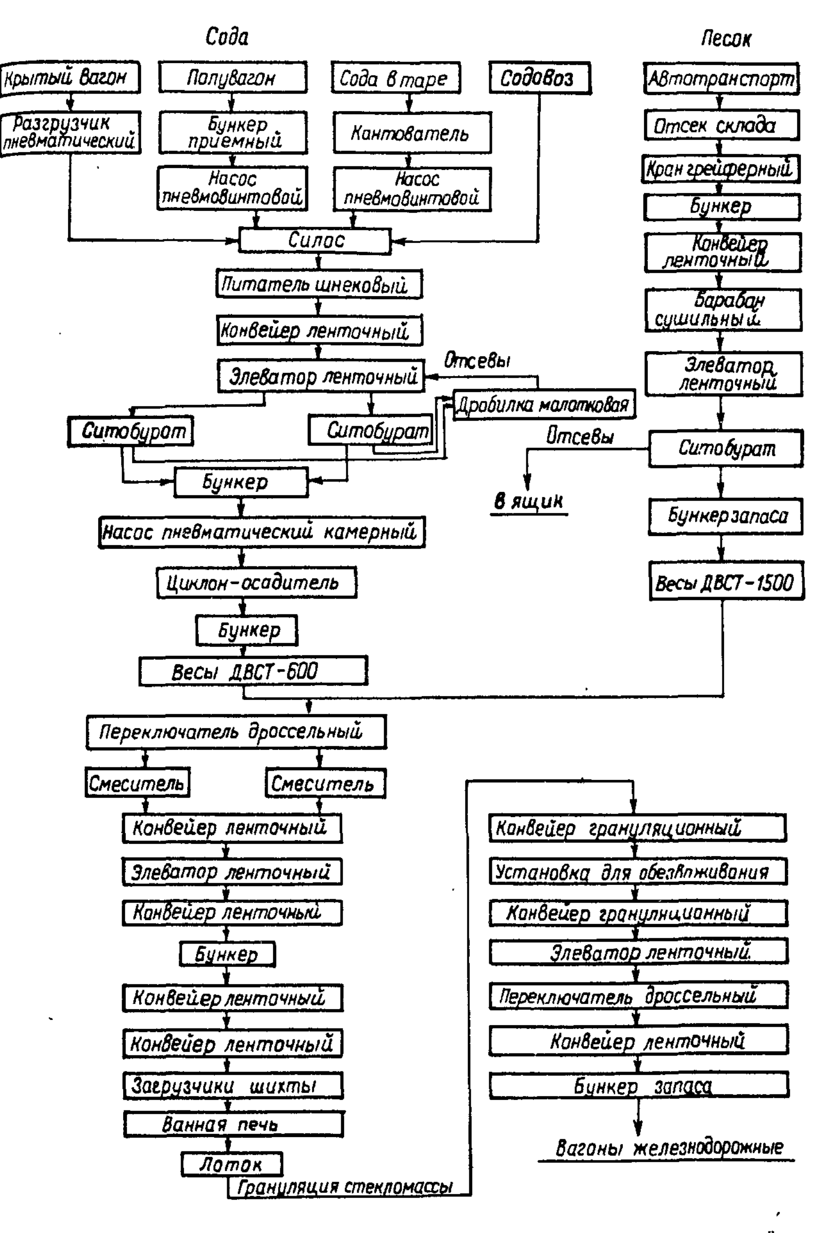


Рис. 48. **Принципиальная** технологическая схема производства содовой силикат-глыбы

ные под железной дорогой, откуда пневмовинтовыми насосами — в силос для хранения; разгрузка тарной соды в мешках — электропогрузчиком на склад тарной соды. Из силоса сода системой шнеков выдается на просев и в бункера над весовыми линиями.

Просеянная сода, высушенный и просеянный песок хранятся в бункерах над весовыми линиями. В каждой линии предусмотрено двое весов ДВСТ и два смесителя ВА-248. Подготовленная шихта элеваторами подается в бункера запаса и по мере надобности системой ленточных конвейеров — в бункера над загрузчиками шихты.

Для производства силикат-глыбы установлена ванная печь для варки стекломассы: печь непрерывного действия, регенеративная, с поперечным направлением пламени, тепловая мощность $\sim 7 \cdot 10^7$ кДж/ч, производительность 280 т/сут, площадь варочной части печи 100 $м^2$. Удельный съем стекломассы с 1 $м^2$ варочной печи — 2800 кг/$м^2$ в сутки, расход тепла на 1 кг сваренной стекломассы — 1450 ккал/кг. Ширина варочного бассейна 7,8 м, глубина 1,4 м. По газовой среде выработочная часть полностью отделена от варочной.

Дно выработочной и варочной частей печи футеруется многошамотным брусом, стена варочного бассейна — из бакора 33. Для футеровки агрегата предусмотрена также теплоизоляция из фосфатного ячеистого бетона, перлитофосфатных плит, легковесного динаса. Основные технологические решения приведены на рис. 49 (план цеха) и рис. 50 (разрез *I—I*).

Ниже приводится пример основных технологических решений цеха содово-сульфатной силикат-глыбы производительностью 60 т/сут (21 700 т в год). Компоненты шихты: содово-сульфатная смесь, кварцевый песок, коксовая мелочь. Расход материалов на 60 т стекла (без учета потерь): содово-сульфатной смеси — 30,1 т, кварцевого песка — 44,5 т, коксовой мелочи — 3,3 т. Приготовленная для производства силикат-глыбы шихта подается конвейером в бункеры над загрузчиком шихты. Сваренная в печи стекломасса направляется по потоку в формовочный конвейер, куда подается вода. Силикат-глыба с формовочного конвейера по течке поступает в элеватор участка производства жидкого стекла.

Принципиальная технологическая схема производства силикат-глыбы приведена на рис. 51.

Процессы загрузки шихты в ванную печь, выработки силикат-глыбы механизированы и автоматизированы и представляют единую поточную линию. Спуск стекломассы на холодный ремонт осуществляется через формовочный конвейер с получением гранулята и последующим его использованием (рис. 52). Конвейер состоит из тягового органа цепи, несущего органа пластин, электромеханического привода, душирующего устройства, сливной воронки, лотка для спуска стекломассы. Производительность конвейера — 3 т/ч, потребляемая мощность — 4 кВт, расход воды — 9 $м^3$/ч. Схема печи приведена на рис. 53.

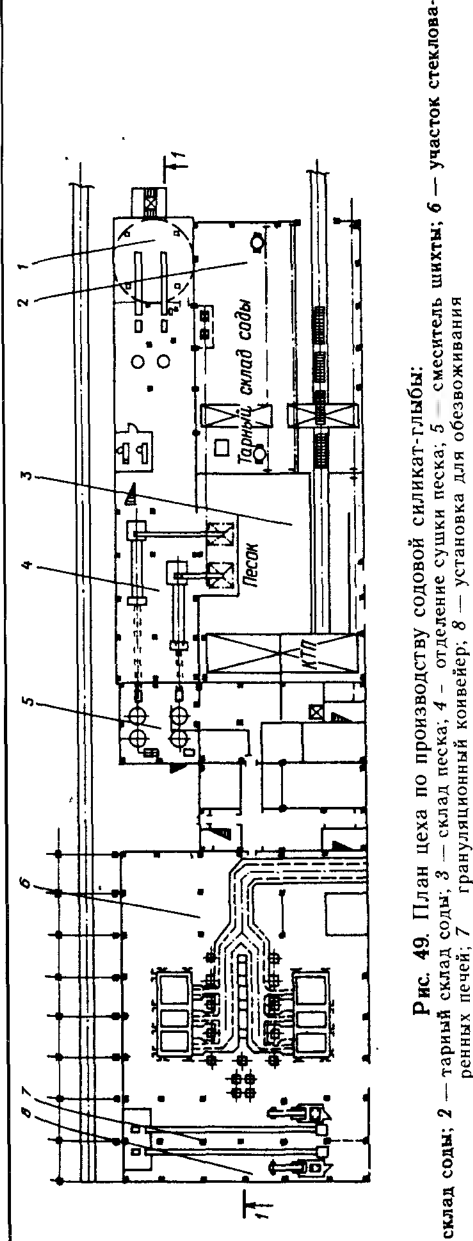


Рис. 49. План цеха по производству содовой силикат-глыбы:
1 — силосный склад соды; *2* — тарный склад соды; *3* — склад песка; *4* — отделение сушки песка; *5* — смеситель шихты; *6* — участок стекловаренных печей; *7* — грануляционный конвейер; *8* — установка для обезвоживания

Рис. 50. Разрез цеха по производству содовой силикат-глыбы
1 — склад соды; *2* — сушильный барабан песка; *3* — элеватор; *4* — смеситель шихты; *5* — загрузчик шихты; *6* — стекловаренная печь

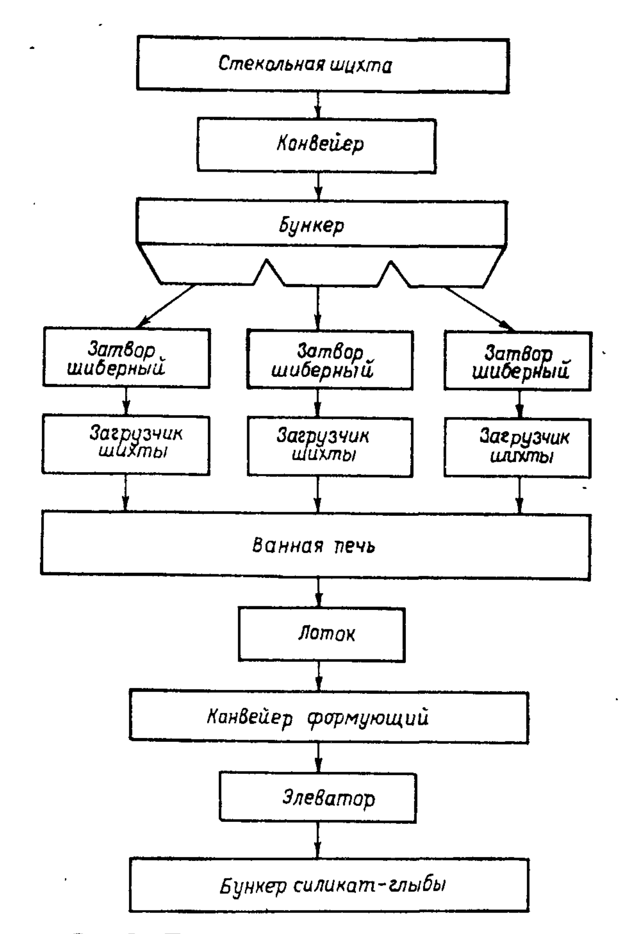


Рис. 51. **Принципиальная схема производства содово-сульфатной силикат-глыбы**

Ванная стекловаренная печь для производства силикат-глыбы — непрерывного действия, регенеративная, с поперечным направлением пламени. Производительность печи — 60 т/сут, площадь отапливаемой (варочной) части — 37 м^2. Площадь студочно-выработочной части — 8 м^2.

Ванная печь, отапливаемая мазутом, запроектирована с поперечным направлением пламени и снабжена секционированной регенеративной системой для подогрева воздуха. Конструктивно печь делится на варочную и студочно-выработочную части, между которыми устанавливаются разделительные устройства: по газовой среде — экранирующая решетка из огнеупорного кирпича и по стекломассе — проток, охлаждаемый вентиляторным воздухом. По газовой среде выработочная часть может быть при необходимости полностью отделена от варочной и иметь отдельное отоп-

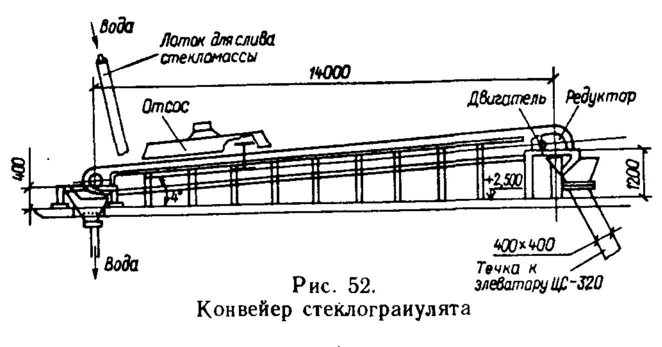


Рис. 52.
Конвейер стеклограиулята

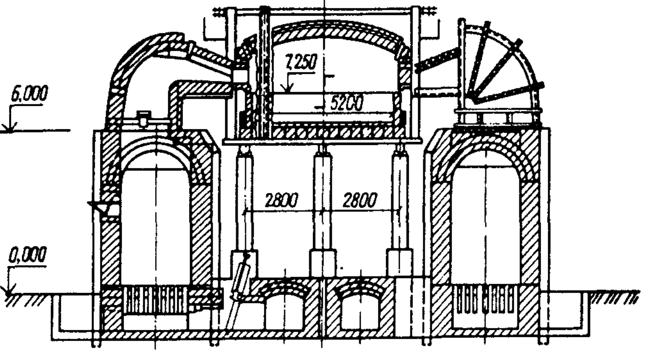


Рис. 53. Разрез стекловаренной печи

ление, позволяющее независимо регулировать ее газовый режим. Между протоком и варочным бассейном предусмотрена предпроточная камера для улучшения условий обслуживания протока и удлинения срока ее службы.

Варочная часть бассейна имеет в плане прямоугольную форму. Ширина бассейна 5,2 м, длина 7,9 м, глубина 1,08 м, длина отапливаемого зеркала стекла 7,1 м. По длине отапливаемого зеркала стекла расположены две пары горелок. Студочно-выработочная часть бассейна имеет в плане прямоугольник. Ширина бассейна 1,2 м, длина 1,35 м, глубина 1,08 м. Выработочная часть отапливается одной форсункой.

Наиболее ответственные элементы кладки ванной печи выполнены из высокостойких огнеупорных материалов — бакора и стекольного динаса.

В зоне максимального износа огнеупоров применено интенсивное воздушное охлаждение на уровне зеркала стекломассы по всему периметру и в протоке. Предусмотрено применение эффективной теплоизоляции: для стен варочного бассейна — газобетон на алюмохромфосфатной связке, для свода печи — динасовый легковес, высокоглиноземистый материал. Предусмотрена автоматическая стабилизация теплового и технологического режимов печи. Удельный объем стекломассы с общей площади — 1210 кг/м^2 сут.

Система автоматизированного управления режимом работы ванной печи обеспечивает автоматический контроль следующих технологических параметров: температуры газовой среды печи, температуры стекломассы, температуры отходящих дымовых газов, температуры топлива и воздуха, подаваемого на горение, давления в печи, разрежения отходящих дымовых газов, давления мазута и воздуха для его распыления, расхода мазута, расхода воздуха на горение топлива, уровня стекломассы и др. Система автоматизированного управления механизмами линии выработки силикат-глыбы предусматривает сигнализацию верхнего и нижнего уровня в бункере шихты над загрузчиками и управления работой формующих конвейеров.

Контроль качества сырья и готовой силикат-глыбы включает определение влажности и химического состава песка, соды, поташа, сульфата натрия и химического состава готовой силикат-глыбы, контроль качества стекольной шихты, а также контроль внешнего вида и размеров кусков силиката натрия и калия.

Кварцевый песок ежемесячно контролируется на влажность, а 1 раз в 7—10 дней выполняется полный химический анализ песка с определением SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO и пр. Сода и поташ ежемесячно контролируются на влажность, полный химический анализ и содержание основного вещества определяются 1 раз в 7–10 дней (по ГОСТ 5100 85Е). Приготовленная шихта контролируется ежесменно по щелочности и влажности.

Контроль качества готового силиката натрия и калия включает полный химический анализ и определение силикатного модуля каждой отгруженной партии.

Варка силикат-глыбы в газопламенных печах является наиболее распространенным технологическим процессом, однако она требует совершенствования. Газопламенные печи характеризуются высоким расходом дефицитного газового топлива, низким тепловым КПД, неблагоприятными экологическими условиями производства, связанными с возгонкой токсичных и вредных компонентов шихты при высокотемпературном обжиге, невысоким удельным съемом стекломассы.

Институтом стекла (ГИС) для производства калиевой силикат-глыбы разработана стекловаренная печь при электрическом обогреве, в которой реализована электроварка стекла под слоем шихты. Варка стекла под слоем шихты улучшает тепловые характеристики печи, повышает производительность печи, исключает потери сырьевых компонентов на улетучивание, значительно уменьшает загрязнение окружающей среды продуктами сгорания топлива и диссоциации стекольной шихты.

Разработанная электростекловаренная печь обеспечивает глубинную варку стекла под слоем шихты, снабжена трехфазным питанием электродов варочного бассейна, электроподогревом протока и выработочной камеры. Печь состоит из варочного бассейна прямоугольной формы со стержневыми боковыми электродами

сечение бассейна — 2800×1800 мм при глубине 1700 мм. Бассейн оснащен шестью молибденовыми стержневыми электродами. Температура стекломассы в варочном бассейне 1450 °С. Общая потребляемая варочным бассейном мощность 700 кВт. Производительность печи по стекломассе 12 –15 т/сут. Выработка стекломассы на гранулят осуществляется сливом на грануляционный конвейер, загрузка шихты механизированная.

4.2. Технология жидкого стекла

Промышленная технология жидкого стекла должна обеспечивать получение растворов щелочных силикатов натрия и калия при заданных значениях плотности, их силикатного модуля и химического состава по содержанию основных (SiO_2, R_2O) и примесных (Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SO_3) компонентов.

4.2.1. Характеристика промышленных жидких стекол

Жидкие стекла, выпускаемые промышленностью, представляют собой густые вязкие прозрачные жидкости без видимых механических включений и примесей. Жидкое стекло может быть бесцветным, однако в большинстве случаев оно окрашено примесями в слабо-желтый или серый цвет. Содово-сульфатное жидкое стекло окрашено в более темные тона, связанные с влиянием остаточных количеств углеродного восстановителя в составе силикат-глыбы. В ряде случаев наблюдается легкая опалесценция растворов жидких стекол, вызываемая появлением в них полимерных разновидностей кремнезема. Современные представления о строении жидких стекол приведены в п. 2.4.

Химический состав промышленного жидкого стекла определяется в основном составом исходных стекловидных щелочных силикатов, однако его примесный состав может формироваться также в ходе его производства (измельчение силикат-глыбы, автоклавное растворение, транспортирование, хранение).

Химическая характеристика промышленных жидких стекол в соответствии с действующей технической документацией включает содержание основных оксидов (SiO_2, R_2O), их мольное соотношение (модуль), содержание примесных оксидов (Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SO_3) и плотность раствора. Содержание основных оксидов в промышленных натриевых жидких стеклах в пределах стандартной плотности приведено в табл. 28.

Таблица 28. **Содержание SiO_2 и R_2O в промышленных жидких стеклах**

Характеристика стекла	Содержание оксидов, %		Модуль *n*
	SiO_2	Na_2O	
Низкомодульное (марка А)	29,7—30,7	12,3—13,2	2,31—2,60
Среднемодульное (марка Б)	30,8—31,9	11,0—12,1	2,61—3,0
Высокомодульное (марка В)	32,0—33,1	9,8—11,0	3,01—3,5

Таблица 29. Взаимосвязь плотности, модуля и концентрации R_2O и SiO_2 для натриевого жидкого стекла

Модуль жидкого стекла	Массовая доля, %			Плотность ρ, г/см³
	Na_2O	SiO_2	растворенного силиката	
2,00	1,4	2,8	4,2	1,036
	2,8	5,6	8,4	1,075
	5,6	11,3	16,9	1,16
	8,5	16,9	25,4	1,260
	11,3	22,6	33,9	1,380
	14,1	28,2	42,3	1,525
2,06	0,67	1,33	2	1,016
	2,67	5,33	8	1,073
	4,67	9,33	14	1,134
	6,67	13,33	20	1,200
	8,00	16,00	24	1,247
	10,00	20,00	30	1,321
	12,00	24,00	36	1,397
	15,00	30,00	45	1,520
	18,33	36,67	55	1,673
2,40	0,60	1,40	2	1,016
	1,80	4,20	6	1,052
	2,40	5,60	8	1,071
	3,00	7,00	10	1,090
	3,60	8,40	12	1,110
	4,20	9,80	14	1,130
	4,80	11,20	16	1,151
2,44	8,29	19,64	27,93	1,287
	9,25	21,92	31,17	1,327
	10,20	24,17	34,37	1,378
	10,82	25,64	36,46	1,397
	11,40	27,00	38,40	1,423
	11,98	28,39	40,37	1,453
2,50	1,3	3,1	4,4	1,036
	2,5	6,2	8,7	1,075
	5,1	12,4	17,5	1,160
	7,6	18,7	26,3	1,260
	10,2	24,8	35,0	1,380
	12,7	31,1	43,8	1,425
3,00	1,2	3,4	4,6	1,036
	2,3	6,9	9,2	1,075
	4,5	13,3	17,8	1,116
	6,9	20,6	27,5	1,260
	9,2	27,5	36,7	1,380
	11,5	34,4	45,9	1,525
3,36	0,94	3,06	4	1,030
	2,35	7,65	10	1,083
	3,75	12,75	16	1,139
	5,16	16,84	22	1,200
	6,10	19,90	26	1,244
	7,04	22,96	30	1,290
	7,50	24,5	32	1,314
	7,98	26,02	34	1,339

Модуль жидкого стекла	Массовая доля, %			Плотность ρ, г/см³
	Na_2O	SiO_2	растворенного силиката	
	8,45	27,55	36	1,365
	8,92	29,08	38	1,393
3,50	1,0	3,4	4,4	1,036
	2,1	7,3	9,4	1,075
	4,2	14,6	18,8	1,160
	6,3	21,9	28,2	1,260
	8,4	29,2	37,6	1,380
3,90	0,83	3,17	4,0	1,030
	1,67	6,33	8,0	1,063
	2,50	9,50	12,0	1,098
	3,34	12,66	16,0	1,134
	4,18	15,82	20,0	1,172
	4,60	17,40	22,0	1,191
	5,43	20,51	26,0	1,232
	5,84	22,16	28,0	1,253
	6,26	23,74	30,0	1,275
	6,68	25,32	32,0	1,298
4,0	1,0	3,9	4,9	1,036
	1,98	7,72	9,7	1,075
	3,97	15,43	19,4	1,160
	5,95	23,15	29,1	1,260

Силикатный (кремнеземистый) модуль жидкого стекла определяется по формуле $n=SiO_2/R_2O\cdot m$, где m — отношение молекулярной массы щелочного оксида к молекулярной массе SiO_2: $m_{Na}=1,032$; $m_K=1,568$; SiO_2, R_2O — содержание оксидов, %.

Содержание примесей в жидком стекле, получаемом растворением содовой силикат-глыбы, не превышает, масс. %: полуторных оксидов ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) — 0,25; CaO — 0,20; SO_3 — 0,15. Для жидкого стекла из содово-сульфатной силикат-глыбы эти нормы более высокие и составляют, масс. %: ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) — 0,40; CaO — 0,25; SO_3 — 1. Такие ограничения удовлетворяют требованиям большинства потребителей. При более высоких требованиях по содержанию примесных компонентов (например, для производства синтетических моющих средств, катализаторов, сорбентов) жидкое стекло получают растворением специальной силикат-глыбы более жестко нормированного состава (по ГОСТ 13079—81). Еще более чистые по содержанию примесных компонентов разновидности жидких стекол, требуемые для специальных целей, могут быть получены не из промышленной силикат-глыбы, а путем прямого растворения особо чистого кремнезема в едких щелочах.

Промышленное жидкое стекло выпускается в виде растворов высокой плотности: натриевое — 1,36—1,45 г/см³ и калиевое — 1,4—1,56 г/см³. Для некоторых потребителей выпускаются еще более концентрированные натрий-силикатные растворы с плот-

ностью 1,47—1,52 г/см^3 (для литейного производства и производства сварочных материалов).

Плотность жидкого стекла неоднозначно определяется концентрацией растворенного силиката щелочного металла, поскольку такой силикат может характеризоваться разным соотношением SiO_2 и Na_2O (силикатным модулем), а вклад SiO_2 и Na_2O в плотность раствора различен (см. п. 2.4.2). Зная модуль жидкого стекла и плотность, можно однозначно определить содержание в растворе оксидов SiO_2 и R_2O, а по модулю и абсолютному содержанию оксидов — плотность раствора. Определив содержание в жидком стекле Na_2O и плотность, по величине модуля можно рассчитать содержание в жидком стекле SiO_2. Взаимосвязь этих характеристик приведена для натриевого жидкого стекла в табл. 29, а для калиевого — в табл. 30.

В ряде случаев для практического применения достаточны приближенные характеристики состава (в частности, модуля) жидкого стекла. В этом случае модуль может быть рассчитан в соответствии с ГОСТ 13078—81 для натриевого жидкого стекла, исходя из значений плотности и концентрации Na_2O по уравнению

$$n = \frac{A(\varrho - 1)}{x \cdot 10\varrho / m\,(1 - N\sqrt{x \cdot 10\varrho / m})} - C,$$

где A, N и C — константы, для натриевого жидкого стекла соответственно равные 24,88; 0,071 и 2,071; ϱ — плотность жидкого стекла, г/см^3; x — массовая доля оксида натрия, % (по анализу); m — молекулярная масса щелочного оксида (для Na_2O равна 62).

Таблица 30. Взаимосвязь плотности, модуля и концентрации R_2O и SiO_2 для калиевого жидкого стекла

Модуль жидкого стекла	Массовая доля, %			Плотность ϱ, г/см^3
	K_2O	SiO_2	растворенного силиката	
2,7	6,24	10,75	16,99	1,150
	6,99	12,04	19,03	1,169
	7,83	13,49	21,32	1,193
	8,76	15,11	23,87	1,218
	9,29	16,02	25,31	1,238
	9,85	16,98	26,83	1,255
	10,44	18,00	28,44	1,272
	11,07	19,08	30,15	1,292
	11,74	20,22	31,96	1,316
3,0	5,81	11,14	16,95	1,149
	6,51	12,47	18,98	1,169
	7,29	13,97	21,26	1,194
	7,73	14,81	22,54	1,206
	8,66	16,59	25,25	1,234
	9,19	17,58	26,77	1,251
	9,74	18,64	23,38	1,269
	10,32	19,77	30,09	1,291
	10,94	20,96	31,90	1,314

Определение примерного значения модуля, исходя из взаимосвязи плотности и модуля жидкого стекла для различных концентраций Na_2O, по данным [28], приведено в табл. 31.

Промышленные калиевые и натриевые жидкие стекла, выпускаемые за рубежом, по данным [11], характеризуются значениями силикатного модуля в пределах 1,6—3,75 для натриевого стекла и 2,8—3,9 для калиевого жидкого стекла при плотности жидких стекол 1,68—1,32 г/см^3 и 1,49—1,26 г/см^3 для натриевых и калиевых жидких стекол соответственно.

Составы типичных промышленных растворов, по данным [11], приведены в табл. 32 и 33.

Наряду с такими характеристиками жидкого стекла, однозначно определяющими его состав, как плотность, концентрация щелочного катиона (% R_2O), кремнезема (% SiO_2) и модуль, важнейшая характеристика жидкого стекла — вязкость. Вязкость жидкого стекла является функцией концентрации, типа щелочного катиона и температуры (см. п. 2.4). Характерно очень резкое возрастание вязкости щелочных силикатных растворов при определенных значениях концентрации и модуля раствора. Вязкость растворов силикатов калия растет при увеличении концентрации быстрее, чем вязкость натриевых силикатных растворов. Калиевые жидкие стекла при одинаковой концентрации и одинаковом модуле значительно более вязкие. Щелочность промышленных растворов щелочных силикатов натрия и калия характеризуется значениями pH 11—12.

Продолжение табл. 30

Модуль жидкого стекла	Массовая доля, %			Плотность ϱ, г/см^3
	K_2O	SiO_2	растворенного силиката	
3,3	5,37	11,34	16,71	1,137
	5,81	12,24	18,05	1,150
	6,79	14,28	21,07	1,179
	7,34	15,46	22,80	1,196
	7,94	16,72	24,66	1,224
	8,59	18,09	26,68	1,245
	9,29	19,57	28,86	1,271
	9,86	20,76	30,62	1,292
	10,06	21,17	31,23	1,300
	10,23	21,62	31,85	1,310
3,54	4,96	11,21	16,17	1,143
	6,15	13,90	20,05	1,163
	6,89	15,57	22,46	1,188
	7,72	17,44	25,16	1,214
	8,18	18,49	26,67	1,229
	8,67	19,60	28,27	1,245
	9,19	20,78	29,97	1,263
	9,74	22,03	31,77	1,284
	10,33	23,35	33,68	1,308

Таблица 31. **Примерные значения силикатного модуля в натриевых жидких стеклах с известным значением Na_2O и плотности [28]**

Плотность жидкого стекла, г/см³	Силикатный модуль *n* при массовой доле Na_2O, %												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1,050	1,58	1,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,075	3,64	2,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,100	—	3,21	1,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,125	—	4,15	2,34	1,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,150	—	—	3,40	2,10	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—
1,175	—	—	4,00	2,92	1,99	1,13	—	—	—	—	—	—	—
1,200	—	—	—	3,50	2,52	1,78	1,19	—	—	—	—	—	—
1,225	—	—	—	3,98	3,02	2,25	1,62	—	—	—	—	—	—
1,250	—	—	—	—	3,47	2,68	2,05	1,54	—	—	—	—	—
1,275	—	—	—	—	3,92	3,11	2,39	1,88	1,50	—	—	—	—
1,300	—	—	—	—	—	3,51	2,74	2,22	1,78	1,33	—	—	—
1,350	—	—	—	—	—	4,25	3,43	2,86	1,93	1,48	—	—	—
1,400	—	—	—	—	—	—	4,24	3,48	2,73	2,40	2,03	1,66	1,38
1,450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,83	2,4	2,09	1,73
1,500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,78	2,51	2,08

Таблица 32. **Типичные составы и свойства промышленных жидких стекол, выпускаемых за рубежом [11]**

$\frac{SiO_2}{R_2O}$, масс.	$\frac{SiO_2}{R_2O}$, мол.	R_2O	SiO_2	Плотность ρ, г/см³, 20 °С	Вязкость при 20 °С, Па·с	pH
			Натриевое жидкое стекло			
1,60	1,65	19,5	31,2	1,68	7,0	12,8
2,00	2,07	18,0	36,0	1,69	70,0	12,2
2,50	2,58	10,5	26,3	1,41	0,05	11,7
2,90	2,99	11,0	31,9	1,49	0,96	11,5
3,22	3,32	8,9	28,7	1,39	0,18	11,3
3,75	3,87	6,8	25,5	1,32	0,22	10,8
			Калиевое жидкое стекло			
2,50	3,92	8,3	20,8	1,259	0,04	11,30
2,20	3,45	9,05	19,9	1,261	0,007	11,55
2,10	3,30	12,5	26,3	1,381	1,05	11,70
1,80	2,83	16,4	29,5	1,490	1,30	12,15

Таблица 33. **Типичные составы промышленных силикатов щелочных металлов, изготавливаемых в США [2]**

$\frac{SiO_2}{R_2O}$, масс.	Содержание, %		Плотность ρ, г/см³	Вязкость, Па·с
	SiO_2	R_2O		
		Натрий		
3,75	25,3	6,75	1,32	0,22
3,25	29,9	9,22	1,41	0,83
3,25	28,4	8,7	1,39	0,16
3,22	27,7	8,6	1,38	0,10
2,87	32,0	11,1	1,49	1,25
2,58	32,1	12,5	1,51	0,78
2,50	26,5	10,6	1,40	0,06
2,40	33,2	13,85	1,56	2,10
2,20	29,2	13,3	1,50	—
2,00	29,4	14,7	1,53	0,40
2,00	36,0	18,0	1,69	70,0
1,90	28,5	15,0	1,52	—
1,80	24,1	13,4	1,44	0,06
1,60	31,5	19,7	1,68	7,00
		Калий		
2,50	20,8	8,3	1,26	0,04
2,20	19,9	9,05	1,26	0,01
2,10	26,3	12,5	1,38	1,05

Методика определения качества высокомодульных жидких стекол

Наряду с определением состава, плотности и модуля жидкого стекла полезная информация может быть получена с помощью методик, применимых для оценки коллоидно-химического состояния кремнезема в щелочных силикатных связующих.

Для характеристики состояния кремнезема в растворе условно разделяют кремнезем на три формы по степени полимерности: α-SiO_2, β-SiO_2, γ-SiO_2 [26]:

α-SiO_2 — мономерный кремнезем, цепочечные и циклические олигомеры со степенью полимерности не выше 8;

β-SiO_2 — гидратированные полимеры кремнезема;

γ-SiO_2 — частицы высокополимерного кремнезема со связностью, близкой к кварцу.

Общее содержание кремнезема в связующих оценивается спектрофотометрически по фиксации интенсивности окраски желтого кремниймолибденового комплекса после предварительной деполимеризации всех форм кремнезема до мономерной формы.

Для оценки содержания высокополимерного кремнезема со связностью, близкой к кварцу, в растворах использован метод прямого титрования силикатных связующих 1,0 н HCl в присутствии NaF, который позволяет определить суммарное содержание двух форм кремнезема (α-SiO_2+β-SiO_2) и по разности — γ-SiO_2.

Определение содержания низкополимерной формы кремнезема α-SiO_2 в щелочных силикатных растворах оценивалось по реакции растворов с молибденовой кислотой и регистрации количества и скорости образования желтого кремниймолибденового комплекса. При этом низкополимерные формы кремнезема реагируют с молибденовой кислотой очень быстро (2—3 мин), а полимерные разновидности с более высокой молекулярной массой деполимеризуются с меньшей, характерной для них, скоростью, которая фиксируется как линейный участок кинетической кривой. Экстраполяцией по кинетическому уравнению первого порядка к нулевому моменту времени определяется доля α-SiO_2 — низкополимерных форм, а высокополимерных форм β-SiO_2 — по нижеприведенному уравнению:

$$SiO_{2\,общ}-\gamma\text{-}SiO_2-\alpha\text{-}SiO_2=\beta\text{-}SiO_2.$$

1. Спектрофотометрическое определение кремнезема в растворах

Принцип метода. Спектрофотометрическое определение SiO_2 в щелочных силикатных растворах основано на измерении интенсивности желтого комплекса β-кремнемолибденовой гетерополикислоты, который образуется в результате взаимодействия мономерной кремневой кислоты $Si(OH)_4$ с молибдатом аммония в кислой среде по реакции:

$$7Si(OH)_4+12H_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O+174H_2O=7H_8Si(Mo_2O_7)_6\cdot 28H_2O.$$

Подготовка пробы для исследования суммарного содержания кремнезема. Оптимальные условия деполимеризации коллоидного кремнезема перед анализом и получение устойчивой мономерной формы кремнекислоты при химическом анализе силикатных щелочных растворов состоят в следующем. Навеску анализируемого раствора 0,3 –0,7 г взвешивают на аналитических весах в платиновом тигле с крышкой, затем выпаривают на водяной бане до сухого остатка. После остывания (в эксикаторе) сухой остаток взвешивают. К высушенному остатку добавляют пятикратное количество безводного карбоната натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре $\approx$1000 °С в течение 20 мин. Сплав резко охлаждают, опустив тигель до половины в холодную дистиллированную воду. Тигель переносят в термостойкий стакан на 0,8—1 л, сплав выщелачивают в горячей дистиллированной воде (объем $\approx$400 мл), не доводя до кипения. После окончания выщелачивания раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу на 1 л, добавляют 50 мл 1,5 н H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой. При таком способе подготовки анион кремневой кислоты в растворе представлен мономером.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика: концентрация кремнезема (C_x, мг/мл) — оптическая плотность ($D_{отн.\,ед.}$) готовили серию стандартных растворов различных концентраций. При выборе интервала концентраций стандартных растворов исходили из следующих основных правил.

1. Интервал концентраций стандартных растворов должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемых растворов.

2. В данном интервале концентраций должен соблюдаться основной закон светопоглощения, т. е. график $D=f(C_x)$ — прямолинейный.

3. Интервал рабочих значений оптической плотности стандартных растворов должен обеспечивать максимальную воспроизводимость результатов ($D\approx$0,14—1,90).

Для приготовления стандартного раствора используется чистый кремнезем (SiO_2=99,75%). 1 г кремнезема, предварительно прокаленного при температуре 1100 °С до постоянного веса, взвешивают в платиновом тигле, добавляют пятикратное количество безводного карбоната натрия и сплавляют при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Сплав резко охлаждают, опустив тигель на половину в холодную воду. Тигель переносят в термостойкий стакан на 0,8—1,0 л, сплав растворяют в горячей дистиллированной воде (объем $\approx$400 мл), не доводя до кипения. После остывания раствор количественно переносят в мерную колбу и разбавляют до 1 л. Стандартный раствор содержит $\approx$0,001% SiO_2 в виде мономера. Приготовленный стандартный раствор хранится в полиэтиленовой бутыли, предварительно промытой горячим 5%-ным раствором NaOH (выдержка в течение 1 сут), которую затем ополаскивали водой и 0,1 н H_2SO_4.

Для построения градуировочного графика из эталонного стандартного раствора отбирали аликвотные части 1, 3, 5, 6, 8 и 10 мл и переносили в мерные колбы на 100 мл, добавляли в каждую колбу по 10 мл 1,5 н H_2SO_4 и разбавляли водой до метки. Для каждой концентрации готовили по три параллельных раствора. Выбранный интервал концентраций обеспечивает оптимальные условия фотометрирования: оптическая плотность окрашенных растворов в интервале D=0,14—1,90 охватывает область возможных значений концентраций исследуемых растворов; в выбранном интервале концентраций соблюдается основной закон светопоглощения, т. е. график $D=f(C_x)$ — прямолинейный.

Измерение оптической плотности растворов осуществляется по инструкции на спектрофотометре СФ-46 при длине волны λ=410 нм. Зависимость оптической плотности стандартных растворов от концентрации SiO_2 представлена ниже в таблице.

Концентрация SiO_2, мг/мл	1-й раствор	2-й раствор	3-й раствор
1,993	0,139	0,142	0,142
5,979	0,255	0,246	0,245
9,965	0,359	0,358	0,358
11,958	0,424	0,419	0,420
15,944	0,514	0,519	0,519
19,930	0,623	0,616	0,616

С использованием ЭВМ «Искра-1030.11», совмещенной с микро-ЭВМ АВМ·PC/XT, строится градуировочный график. При построении градуировочного графика использован графический пакет программы *Grapher*. Калибровочную зависимость сглаживали полиномом первой степени вида $D=a+bcx$. Степень аппроксимации достигала 98%. В результате обработки градуировочного графика получено уравнение для расчета определяемой концентрации SiO_2:

$$C_x=(D-0{,}0913037)/26{,}7478, \qquad (1)$$

где C_x — концентрация кремнезема в исследуемом растворе, мг/мл; D — оптическая плотность окрашенного раствора, отн. ед.

Применяемые реактивы и растворы

Плавень — углекислый натрий безводный (ГОСТ 83—79).

Раствор серной кислоты (ГОСТ 4204—77) добавляют к 800 мл дистиллированной воды и разбавляют до 1 л.

Аммоний молибденовокислый (ГОСТ 3765—78).

Аммиак водный (ГОСТ 3750—79).

1) Раствор серной кислоты для химического анализа готовили следующим образом: 41,4 мл 95,5%-ной H_2SO_4 добавляли к 800 мл дистиллированной воды и разбавляли до 1 л (1,5 н раствор).
2) Раствор молибдата аммония: 20 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ растворяют в 150 мл H_2O при небольшом нагревании. Затем раствор после охлаждения отфильтровывают в мерную колбу на 200 мл через фильтр «синяя лента», добавляют 9,4 мл концентрированного раствора NH_4OH (25%-ного) и разбавляют водой до метки. Раствор стабилен в течение недели.
3) К 250 мл H_2O добавляют 100 мл раствора 1 и 50 мл раствора 2. Полученный раствор при $pH\approx 1{,}2$ имеет концентрацию 0,0707 М MoO_4^{2-}, 0,148 М NH_4^+ и 0,375 М SO_4^{2-}. При этом на один ион MoO_4^{2-} добавляется 5,3 H^+ ионов. Раствор стабилен в течение недели.

Проведение анализа. В колбе на 50 мл к 40 мл раствора молибденовой кислоты добавляют 10 мл исследуемого или стандартного раствора, доводят раствором молибденовой кислоты до метки, перемешивают, выдерживают 10 мин для полноты развития желтой окраски. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны $\lambda=410$ нм в прямоугольных кюветах из кварцевого стекла толщиной 10 мм. Каждый день измеряются не менее двух стандартных растворов. Затем вводят поправку на изменение условий спектрофотометрирования по сравнению с условиями построения калибровочного графика. Поправка вносится с обратным знаком, т. е. если оптическая плотность эталонного раствора увеличилась на 0,007 отн. ед., то эта величина отнимается от оптической плотности анализируемого раствора, и наоборот. Затем рассчитывают по уравнению (1) содержание двуокиси кремния C_x, мг/мл. С учетом разбавления количество SiO_2 в навеске определялось по формуле

$$g'_x = C_x\cdot V_x\cdot V_{\text{общ}}/V_1, \qquad (2)$$

где C_x — концентрация SiO_2, рассчитанная по формуле (1), мг/мл; V_x — объем окрашенного исследуемого раствора, мл (50 мл); $V_{\text{общ}}$ — общий объем исследуемого раствора (1000 мл); V_1 — объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл (10 мл).

Процентное содержание двуокиси кремния в исследуемом растворе (жидком стекле, золе, полисиликате):

$$C_{SiO_2\,\text{общ}} = g'_x\cdot 100/M, \qquad (3)$$

где M — вес навески щелочного силикатного раствора, мг.

Погрешность определения общего содержания SiO_2 в исследуемых силикатных растворах составляет $\approx 0{,}5\%$ (по результатам параллельного анализа исследуемого раствора из разных навесок).

Подготовка пробы для определения содержания низкополимерных форм кремнезема α-SiO_2. Подготовка пробы состояла в «замораживании» исходного состояния кремнезема в щелочном силикатном растворе. С этой целью навеску анализируемого раствора (для золей — 2–5 г, для полисиликатов лития — 0,5–1,0 г, для жидких стекол — 0,2–0,5 г), взятую в стеклянном стаканчике на ≈ 20 мл, быстро разбавляли до 20 мл (до концентрации $SiO_2<1\%$), переносили в мерную колбу и быстро подкисляли 1,5 н H_2SO_4 до $pH\approx 1{,}7$—2,0, затем разбавляли водой до метки. Вся операция подготовки пробы, включая разбавление, подкисление, доведение водой до метки в мерной колбе, контроль pH-раствора до момента соединения аликвоты (10 мл) анализируемого раствора с молибденовой кислотой занимает ≈ 5 мин по секундомеру. Условия разбавления: для золей — в колбе на 100 мл, подкисление 10 мл 1,5 н H_2SO_4; для полисиликатов — в колбе на 500 мл, подкисление 25 мл 1,5 н H_2SO_4; для жидких стекол — в колбе на 1000 мл, подкисление 50 мл 1,5 н H_2SO_4.

Проведение анализа. К ≈ 40 мл молибденовой кислоты добавляют 10 мл исследуемого раствора, включают секундомер, доводят объем до 50 мл (молибденовой кислотой), перемешивают, быстро заполняют кварцевую кювету спектрофотометра исследуемым раствором и спустя 2,5 мин измеряют оптическую плотность раствора (при длине волны $\lambda=410$ нм). Далее фиксируют изменение оптической плотности во времени в течение ≈ 30 мин (с интервалом в 2,5—5,0 мин). Концентрацию кремнезема, прореагировавшего с молибденовой кислотой в каждый фиксированный момент времени, рассчитывают по уравнению (1). С учетом разбавления концентрации SiO_2 (g_x, мг) в каждый момент времени взаимодействия с молибденовой кислотой рассчитывалась по формуле (2).

Доля SiO_2 (P, %), прореагировавшего с молибденовой кислотой в каждый момент времени, от общего содержания SiO_2 в исследуемом растворе рассчитывалась следующим образом:

$$P = g_x\cdot 100/g_{SiO_2\,\text{общ}}, \qquad (4)$$

где g_x — концентрация SiO_2, прореагировавшего с молибденовой кислотой, в каждый момент времени по формуле (2), мг; g_x — суммарное содержание SiO_2 в навеске, мг;

$$g_x = C_{SiO_2\,\text{общ}}\cdot M/100, \qquad (5)$$

где $C_{SiO_2\,\text{общ}}$ — концентрация общего SiO_2 в навеске, %; M — вес навески.

2. *Определение суммарного содержания двух форм кремнезема (α-SiO_2+β-SiO_2) прямым титрованием в присутствии* NaF

Методика определения суммарного содержания двух форм кремнезема (α-SiO_2+β-SiO_2) характерна тем, что основной реагент фтор-ионов в кислой среде взаимодействует с кремнеземом любой степени полимерности, но скорость этого взаимодействия определяется степенью связности кремнекислородных тетраэдров. Хорошо сформированные частицы золя не титруются соляной кислотой в присутствии NaF за время, принятое в данной методике.

Применяемые реактивы

Кислота соляная 0,1 н и 1 н раствор (фиксаналы).
Метиловый красный 0,2%-ный раствор (в 60%-ном спирте).
Натрий фтористый (чда).
Вода дистиллированная.

Проведение анализа. Фтористый натрий используется в методике в качестве раствора, приготовленного следующим образом: 42 г NaF взвешивают с погрешностью не более 0,5 г, переносят в колбу вместимостью 1500 см^3 и добавляют из мерного цилиндра 1000 см^3 дистиллированной воды, перемешивают. После суточного отстоя раствор фильтруют и используют в качестве фтор-реагента.

Определение содержания (α-SiO_2+β-SiO_2) в щелочных растворах проводится после определения в них содержания щелочной составляющей R_2O.

Навеску испытуемого раствора щелочного силиката (≈ 1 г) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г в мерной колбе емкостью 100 см^3 и разбавляют раствор до метки дистиллированной водой. После тщательного перемешивания мерной пипеткой отбирают 25 мл раствора в конические колбы вместимостью 200–250 см^3 и титруют раствором 0,1 н HCl в присутствии 2—3 капель метилового красного до перехода желтой краски в розовую (V).

Затем добавляют в эту же колбу мерной пипеткой 25 мл приготовленного раствора фтористого натрия (розовая окраска исчезает), 1—2 капли метилового красного и титруют раствором 1 н HCl, до перехода желтой окраски в розовую, которая должна устойчиво сохраняться в течение 2 мин (V_1).

Количество 1 н HCl, израсходованной на титрование 25 мл NaF (V_2) определяется путем проведения «холостого» анализа: к 25 мл дистиллированной воды приливают 25 мл раствора фтористого натрия, добавляют 3—4 капли метилового красного и титруют 1 н HCl до появления розовой окраски.

Обработка результатов

Массовую долю R_2O (%) вычисляют по формуле

$$R_2O = \frac{V \cdot C \cdot 100}{m \cdot 25} \cdot 100,$$

где V — объем точно 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³; C — постоянный фактор пересчета 0,1 н HCl в R_2O, равный 0,0031 для Na_2O и 0,001494 для Li_2O; m — масса навески раствора щелочного силиката.

Массовая доля (α-SiO_2+β-SiO_2)

$$(\alpha\text{-}SiO_2+\beta\text{-}SiO_2) = \frac{(V_1-V_2)\cdot 0{,}015\cdot 100}{25\cdot m}\cdot 100,$$

где V_1 — объем точно 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; V_2 — объем точно 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование в «холостом» анализе, см³; 0,015 — фактор пересчета 1 н HCl в SiO_2.

Проводят не менее двух параллельных испытаний. За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5% при определении R_2O и 1,0% при определении (α-SiO_2+β-SiO_2).

4.2.2. Основные технологические переделы производства жидкого стекла

Технология жидкого стекла в общем виде включает следующие технологические переделы: прием и подготовку исходных сырьевых материалов; растворение исходных сырьевых материалов в воде или в щелочных растворах; корректирование состава жидкого стекла в процессе варки или после ее завершения (при необходимости); отстаивание жидкого стекла в бассейне-отстойнике; фильтрация и концентрирование жидкого стекла упариванием; хранение и отгрузка жидкого стекла потребителю.

В ряде случаев требуемый уровень свойств жидкого стекла обеспечивается непосредственно при автоклавном растворении, и тогда технология упрощается за счет исключения таких операций, как фильтрация или упаривание.

Подготовка сырьевых материалов

Сырьевыми материалами для производства жидкого стекла в зависимости от принятой технологии являются: растворимые силикаты — натриевый, калиевый или натриево-калиевый (силикат-глыба), едкие щелочи (каустическая сода) и кремнеземсодержащие компоненты.

Силикат-глыба поставляется на завод-изготовитель жидкого стекла со стекольных заводов железнодорожным транспортом, как правило, в полувагонах и подается на склад силикат-глыбы.

Силикат-глыба, особенно калиевая, гигроскопична, поэтому она должна храниться в сухих крытых помещениях, предохраняющих ее от увлажнения. Хранение растворимых силикатов на открытых площадках приводит к их поверхностному растворению под действием атмосферных осадков с последующим слеживанием в прочные конгломераты, затрудняющие дальнейшую переработку (дозирование, погрузку и растворение). Необходимо также при хранении силикат-глыбы исключить возможность ее загрязнения посторонними веществами. На заводы жидкого стекла силикат-глыба поставляется в виде бесформенных кусков (силикат-гранулята) размером 20—150 мм, допускаются куски менее 20 и более 150 мм до 40% от общей массы.

Во многих случаях силикат-глыбу подвергают дроблению и даже размолу в крупку, что позволяет снизить параметры растворения (время растворения, давление и температуру) или осуществить растворение безавтоклавным способом. Дробление силикат-глыбы производится до кусков размером до 25 мм, размол — до 1—3 мм.

Целесообразность измельчения силикат-глыбы определяется технологическими и технико-экономическими факторами, учитывающими необходимость снижения параметров пара, применяемого для растворения, и повышением производительности участка растворения за счет сокращения цикла автоклавирования. Суммарные затраты на дробление и особенно тонкое измельчение (размол) силикат-глыбы с последующей классификацией продукта значительны и могут свести на нет экономию, получаемую от снижения параметров растворения. Дробление силикат-глыбы производится в молотковых дробилках.

Едкие щелочи поставляют на заводы жидкого стекла как в виде твердых, так и жидких реагентов в соответствии с нормативно-технической документацией (например, по ГОСТ 2263—79). Едкие щелочи могут использоваться в качестве основного сырьевого материала при производстве жидкого стекла методом прямого растворения кремнезема в щелочах, а также в качестве корректирующей добавки для снижения модуля жидкого стекла при использовании высокомодульной силикат-глыбы.

Кремнеземсодержащие компоненты и материалы являются сырьем для производства жидкого стекла прямым растворением кремнезема в щелочах. Основной критерий определения пригодности сырья для производства жидкого стекла таким способом — это содержание в нем SiO_2. Присутствие значительных количеств примесей является источником загрязнения жидкого стекла и вызывает появление в нем значительного нерастворимого остатка и заметного количества растворенных солей (электролитов), ухудшающих его свойства. Примеси в SiO_2-содержащем компоненте приводят также к значительному перерасходу дефицитной щелочи. Определенная часть примесных веществ после варки жидкого стекла может быть выделена за счет его отстаивания и фильтра-

ции, однако этот прием не всегда обеспечивает требуемую очистку жидкого стекла и во многих случаях неоправдан с технико-экономических позиций.

Исходя из требований чистоты кремнеземсодержащего сырья (содержание SiO_2 свыше 95%) и технико-экономических показателей, в большинстве случаев неприемлемым становится использование ряда природных разновидностей аморфного кремнезема — трепела, опоки, диатомита, несмотря на хорошие показатели скорости растворения таких продуктов в щелочи при нагревании. Это относится также к получению жидкого стекла растворением в щелочах различных технических кремнеземсодержащих продуктов (попутных продуктов и отходов), представленных аморфными разновидностями SiO_2 (таких, например, как кремнегель — отход производства фтористого алюминия, сиштоф — отход производства коагулянтов и т. д.). В подобных случаях при наличии примесных компонентов, даже при высоком содержании SiO_2 необходима специальная очистка жидкого стекла, что может сделать его производство нерентабельным. Тем не менее, технология получения жидкого стекла из SiO_2-содержащих промышленных отходов в тех случаях, когда примеси не ухудшают свойства готового продукта, вполне оправдана. Если предусмотрена комплексная переработка сырья, а осадок, выделенный после растворения аморфного кремнезема в щелочах, подвергается дальнейшей переработке, производство жидкого стекла из такого вида сырья может оказаться экономически целесообразным. Примером такой технологии является схема комплексной переработки перлитов (вулканического стекла) на жидкое стекло и другие технические продукты, предложенная Г. С. Мелконяном [17].

Более чистыми с фазово-минералогической точки зрения являются природные кристаллические разновидности SiO_2 — кварцевые пески, маршаллит. Для кварцевых песков разработаны промышленно реализованные технологические схемы. Следует иметь в виду, что кристаллический кварц медленно растворяется в щелочах, и для организации практически применимой технологии требуются его тонкое измельчение и высокие параметры растворения в автоклаве (температура, давление).

Хорошим кремнеземсодержащим сырьем для получения жидкого стекла являются чистые разновидности аморфного кремнезема — аэросил, белая сажа, силикагель, однако применение таких продуктов с технико-экономических позиций может быть оправдано только в исключительных случаях, когда необходимо получить растворы высокой квалификации химической чистоты.

Факторы, определяющие кинетику растворения силикат-глыбы

Перечень факторов, определяющих кинетику растворения силикат-глыбы в воде, является следствием рассмотрения механизма растворения щелочных силикатов (см. п. 2.4). К основным факторам, определяющим скорость растворения стекловидных щелочных силикатов, относятся: соотношение щелочных оксидов и SiO_2 (модуль), наличие и состав примесей в стекле, качество варки стекломассы, размер кусков, подаваемых на растворение, параметры варки (давление, температура), условия перемешивания силикат-глыбы, водотвердое отношение (массовое соотношение воды и силиката — В:Т) при растворении. Стекловидные силикаты калия более гигроскопичны и растворяются быстрее, чем натриевые стекла при сопоставимых условиях растворения.

Основные примеси в щелочно-силикатном стекле, влияющие на скорость его растворения, это полуторные ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) и щелочно-земельные (CaO, MgO) оксиды. Содержание этих примесей нормируется. Характер зависимости скорости растворения стекла от содержания примесей рассмотрен в п. 2.2. Максимальная скорость растворения в воде соответствует чистому щелочно-силикатному стеклу, не содержащему примесных ионов.

Скорость растворения в воде силикат-глыбы определяется размером частиц, подаваемых на растворение, их суммарной удельной поверхностью. С уменьшением размера частиц (увеличением удельной поверхности) скорость растворения увеличивается. Зависимость времени растворения от размера частиц натриевой силикат-глыбы, по данным [28], показана на рис. 54. Приведенная кривая относится к безавтоклавному растворению при температуре кипения раствора. В соответствии с этой зависимостью оптимальным размером частиц для безавтоклавного растворения следует считать 0,5—0,6 мм, а повышение размера частиц до 3—5 мм приводит к резкому замедлению процесса растворения. Влияние размеров частиц на скорость автоклавного растворения также существенно, однако для обычно принятых параметров растворения (0,3—0,5 МПа) оптимальным размером частиц является 20—30 мм. Превышение этих размеров приводит к увеличению времени растворения или требует повышения температуры (давления) в автоклаве.

Зависимость скорости растворения силикат-глыбы от первоначального массового соотношения вода — силикат, по данным тех же авторов [28], приведена на рис. 55. Опыт проводился для силикат-глыбы состава $Na_2O \cdot 2{,}8SiO_2$, измельченной до среднего размера частиц 0,84 мм при изменении массового соотношения силикат — вода в пределах 1—8. В соответствии с приведенными данными время растворения силикат-глыбы возрастает при увеличении водотвердого отношения (В:1). Наилучшие условия растворения создаются, таким образом, при низких соотношениях вода —

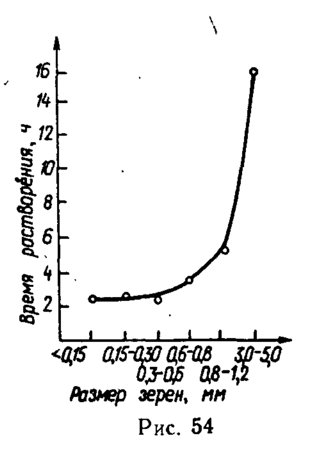


Рис. 54

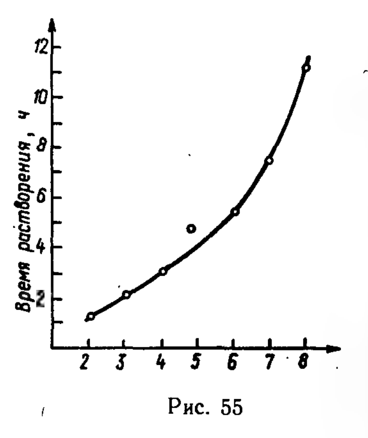


Рис. 55

Рис. 54. Влияние дисперсности силикат-глыбы состава $Na_2O \cdot 2{,}8SiO_2$ растворения

Рис 55. Зависимость скорости растворения силикат-глыбы от первоначаль массового соотношения силикат:вода (значения по оси абсцисс)

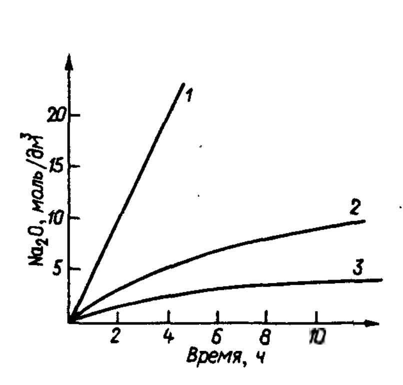


Рис. 56. Влияние модуля на скорость растворения натриево-силикатного стекла

1 — $n=1$; 2 — $n=2$; 3 — $n=3$

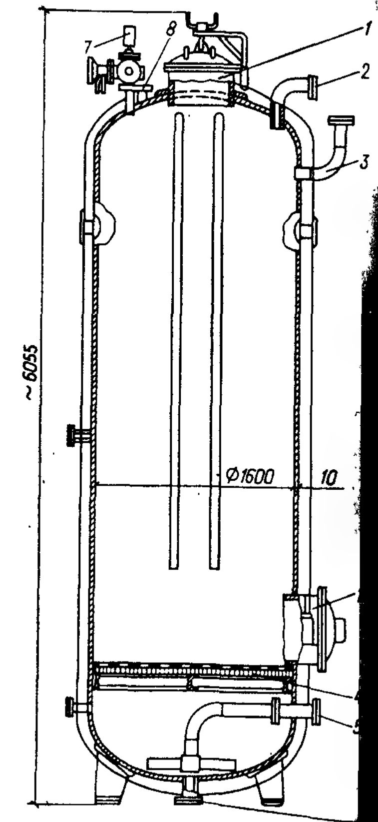


Рис. 57

Рис. 57. Вертикальный стационарный автоклав для растворения силикат-глыбы

1 — люк; 2 — выход паровоздушной смеси; 3 — вход воды; 4 — решетка; 5 — вход пара на барботер; 6 — выход готового продукта; 7 — манометр; 8 — предохранительный клапан

силикат — не более чем 3 части воды на 1 часть стекла. При большем количестве воды щелочь выщелачивается и остается кремнеземистый осадок, который без дополнительного количества каустической щелочи растворяется с трудом.

Скорость растворения щелочно-силикатных стекол в воде зависит от концентрации щелочного металла в стекле, т. е. величины силикатного модуля. Снижение скорости растворения стекла при увеличении силикатного модуля иллюстрирует рис. 56, по данным [13].

Растворение силикат-глыбы

Основными агрегатами для растворения силикат-глыбы являются автоклавы (стационарные и вращающиеся) и аппараты для безавтоклавного растворения. Как в стационарных, так и во вращающихся автоклавах разогрев силикат-глыбы и поддержание требуемых температуры и давления осуществляется острым паром. Процесс растворения осуществляют при 0,3—0,7 МПа и температуре 135—165 °С. Длительность варки в стационарных автоклавах составляет 5—6 ч и превышает длительность растворения силикат-глыбы во вращающихся автоклавах (1—2 ч). Кроме более длительного цикла растворения, к недостаткам стационарных автоклавов следует отнести возможность образования значительных нерастворимых остатков, которые требуют систематического удаления. Процесс варки включает засыпку в автоклав силикат-глыбы, залив в автоклав части воды (обычно горячей), требуемой для получения раствора нужной концентрации, герметизацию автоклава, включение механизма вращения (для вращающихся автоклавов) и подачу острого пара до достижения необходимых параметров растворения. При этом вода, образовавшаяся во время прогрева автоклава за счет конденсации пара, участвует в процессе растворения силикат-глыбы. После прогрева всей системы до заданной температуры подачу пара прекращают, а процесс осуществляется за счет экзотермической реакции. Соотношение количества воды, подаваемой непосредственно на силикат-глыбу, и воды, полученной при последующей конденсации острого пара, зависит от конструкции автоклава, температуры исходной воды, величины загрузки, параметров растворения и т. д. Обычно массовое соотношение исходной воды и силикат-глыбы близко к 2:1.

После достижения требуемых параметров (плотности) растворение прекращают и жидкое стекло за счет давления в автоклаве передавливают в расширительную емкость (отстойник).

Пример конструкции стационарного автоклава для растворения силикат-глыбы приведен на рис. 57.

Аппарат оборудован люками, манометром с трехходовым краном, предохранительным клапаном мембранного типа. Материал — сталь углеродистая. Наружная поверхность аппарата теп-

Техническая характеристика автоклава (рис. 57)

Назначение — разварка силикатной глыбы с получением раствора жидкого стекла	
Объем	10 м³ по ГОСТ 9931—85
Среда	жидкое стекло (плотность $\rho=1500$ кг/м³), силикат-глыба (концентрация SiO_2—72%, $\rho=2400$ кг/м³), вода, острый пар, не взрывоопасная, непожароопасная (класс опасности 3-й, ПДК — 1 мг/м³ по SiO_2)
Режим работы	периодический
Температура	+160—180 °С
Давление	0,8 МПа
Разварка силикатиой глыбы	острым паром давлением 0,6—0,8 МПа через барботер
Единовременная загрузка:	
силикат-глыбы	2500 кг
воды	3500 л
Производительность за одиу операцию	6000 кг раствора жидкого стекла

лоизолирована минераловатными матами. Аппарат находится в помещении. По теплоизоляции аппарат имеет химзащитное покрытие. Масса аппарата с заполнителем — 10300 кг.

Принципиальная схема вращающегося автоклава приведена на рис. 58.

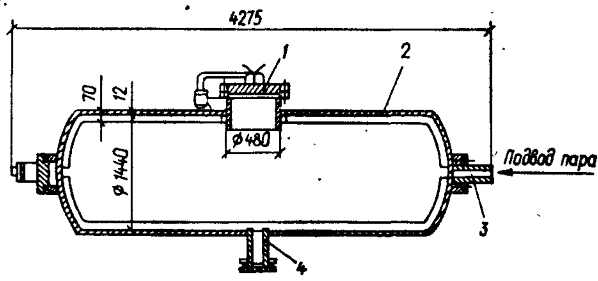


Рис. 58. Принципиальная схема вращающегося аатоклава
1 — загрузочный люк; *2* — корпус автоклава; *3* — полая цапфа; *4* — сливной патрубок

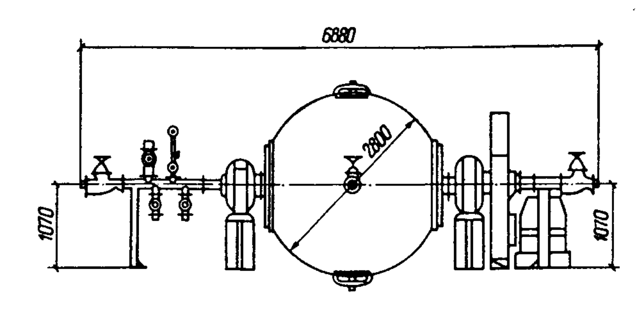


Рис. 59. Схема вращающегося шарового автоклава

Техническая характеристика автоклава

Рабочее давление	1,0 МПа
Давление гидроиспытания	1,4 МПа
Пробное пневматическое давление	1,0 МПа
Рабочая температура	+175 °С
Рабочая среда	раствор силиката натрия
Геометрическая емкость	4,9 м³
Масса загружаемой рабочей среды	6000 кг

Для варки жидкого стекла, кроме вращающегося цилиндрического автоклава, применяют также шаровой вращающийся автоклав. Схема такого автоклава диаметром 2,8 м приведена на рис. 59. Автоклав имеет объем 11,5 м³, вращается со скоростью 1,8 об/мин, его установочная мощность 7,5 кВт, рабочее давление пара 0,8 МПа, рабочая температура 170 °С.

Тепловой и материальный баланс процесса растворения силиката натрия (силикат-глыбы) в автоклаве (нагрев автоклава острым паром)

Расчет ведется на 1000 кг раствора жидкого стекла.

По ГОСТ 13079—81 жидкое стекло в зависимости от области применеиия характеризуется составом в пределах: SiO_2 — 22,7—36,7%; Na_2O — 7,9—13,8% при значении силикатного модуля $n=2,3$—3,6.

Для расчета в качестве примера принимаем состав жидкого стекла: SiO_2=31,4%; Na_2O=11,5%; содержание воды и примесей — 57,1%; силикатный модуль $n=31,4/11,5\cdot1,0323=2,8$.

Тогда в 1000 кг раствора жидкого стекла содержится: SiO_2=314 кг; Na_2O=115 кг; воды и примесей — 571 кг, в дальнейшем примеси не учитываем.

Определяем потребный расход силиката натрия (силикат-глыбы). По ГОСТ 13078—81 силикат натрия имеет состав в пределах: SiO_2 — 69,7—76,2%; Na_2O — 22,5—27,9%; примеси — 0,88—1,30%.

Для расчета принимаем состав силиката натрия растворимого: SiO_2 — 72,0%; Na_2O — 26,5%; силикатный модуль $n=72,0/26,5\cdot1,0323=2,8$.

Считаем, для упрощения расчета, что при варке модуль ие изменяетсн. В промышленных условиях, как правило, силикатный модуль жидкого стекла несколько ниже силикатного модуля исходной глыбы, что связано с образованием кремнеземистых осадков в жидком стекле в процессе его варки и отстаивания. Степень разварки силиката натрия примем 95%. Таким образом, теоретический расход силиката натрия: 314:0,72=436 кг; с учетом степени разварки: 436:0,95=459 кг.

Для расчета принимаем в качестве примера, что варка производится острым паром с давлением 0,8 МПа, температура пара 169,6 °С, энтальпия пара — 2771 кДж/кг.

Расходные статьи баланса

Q_1 — расход тепла иа нагрев силикат-глыбы;
Q_2 — расход тепла на нагрев воды;
Q_3 — теплопотери в окружающую среду.

Приходные статьи баланса

Q_4 — теплота конденсации острого пара;
Q_5 — теплота растворения силикат-глыбы.

$$Q_1 = M_1 \cdot C_1 \cdot (t_2 - t_{1c}),$$

где M_1 — масса силиката натрия, кг; C_1 — удельная теплоемкость силиката натрия; t_2 — температура острого пара*; t_{1c} — исходная температура силиката натрия.

$$\boxed{Q_1 = 459 \cdot 0{,}837 \cdot (169{,}6 - 20) = 57470 \text{ кДж}}$$

$$Q_2 = (M_2 - g_{конд.} + W) \cdot C_2 \cdot (t_2 - t_{1в}),$$

где M_2 — масса воды в жидком стекле (571 кг); $g_{конд.}$ — масса сконденсировавшегося острого пара; W — потери воды на испарение при вскрытии автоклава; C_2 — удельная теплоемкость воды; t_2 — температура острого пара; $t_{1в}$ — исходная температура воды, подаваемой в автоклав (в расчете — 55 °C).

При выпуске из автоклава раствор жидкого стекла за счет снижения давления вскипает, в результате испаряется вода W, кг:

$$W = 1000 \cdot 2{,}420 \cdot (169{,}6 - 101)/2260 = 75,$$

где 2,420 — удельная теплоемкость раствора жидкого стекла, кДж/кг; 101 — температура кипения раствора жидкого стекла, °C; 2260 — удельная теплота испарения воды, кДж/кг.

$$Q_2 = (571 - g_{конд.} + 75) \cdot 4{,}186 \cdot (169{,}6 - 55),$$

$$\boxed{Q_2 = 309900 - 480 \cdot g_{конд.}}$$

$$Q_4 = g_{конд.} \cdot q,$$

где $g_{конд.}$ — масса сконденсировавшегося острого пара; q — удельная теплота конденсации пара, которую принимаем ≈ 2260 кДж/кг.

$$\boxed{Q_4 = 2260 \cdot g_{конд.}}$$

$$Q_5 = 459 \cdot q_0,$$

где q_0 — удельная теплота растворения силиката натрия.

По данным Вейля [13], для силиката $Na_2O \cdot SiO_2$ первая теплота растворения равна 28,1 кДж/моль, ее и принимаем для расчета (фактическая теплота растворения должна быть несколько ниже исходя из состава и механизма растворения силикат-глыбы).

$$q_0 = 28{,}1 \cdot 1000/122 = 230{,}3 \text{ кДж/кг},$$

где 122 — относительная молекулярная масса Na_2SiO_3.

$$\boxed{Q_5 = 459 \cdot 230{,}3 = 105710 \text{ кДж}}$$

Условно принимаем потери тепла в окружающую среду равными 10%, тогда

$$\boxed{Q_3 = 0{,}1 \cdot (Q_4 + Q_5) = 226 \cdot g_{конд.} + 10571}$$

* t_2 не может быть выше температуры острого пара заданных параметров (169,6 °C).

Баланс тепла

$$\boxed{Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5}$$

$$57470 + 309900 - 480 \cdot g_{конд.} + 226 \cdot g_{конд.} + 10571 = 105710 + 2260 \cdot g_{конд.},$$

откуда $g_{конд.} = 108{,}3$ кг.

Таким образом, статьи теплового баланса растворения силикат-глыбы с получением 1 т жидкого стекла следующие:

Расход, кДж	*Приход, кДж*
Нагрев силикат-глыбы $Q_1 = 57460$	Теплота конденсации острого пара (0,8 МПа) $Q_4 = 294806$
Нагрев воды $Q_2 = 257822$	Теплота растворения силикат-глыбы $Q_5 = 105864$
Теплопотери в окружающую среду $Q_3 = 35066$	

Материальный баланс

Расход пара (Д) на 1 т жидкого стекла:

$$Д = g_{конд.} + Д_1,$$

где $Д_1$ — расход пара на поддержание давления в автоклаве.

$$Д_1 = (4{,}9 - 2{,}5) \cdot 4{,}07/2{,}5 \cdot 1{,}5 = 2{,}6,$$

где 4,9 — объем автоклава (в примере — вращающийся автоклав Ижорского завода), м^3; 2,5 — объем раствора в автоклаве, м^3; 4,07 — плотность пара с давлением 0,8 МПа, кг/м^3; 2,5·1,5 — съем раствора с одной операции варки (на 1 т жидкого стекла), т; 1,5 — плотность раствора жидкого стекла, т/м^3.

$$Д = g_{конд.} + Д_1 = 108{,}3 + 2{,}6 = 110{,}9 \text{ кг}.$$

Количество воды при загрузке автоклава на 1 т жидкого стекла:

$$g_{H_2O} = 571 - 108 + 75 = 538 \text{ кг}.$$

Статьи материального баланса на 1 т жидкого стекла:

	Расход, кг
Силикат-глыба	459
Силикат-глыба с учетом механических потерь, 5%	483
Вода	538
Острый пар с давлением 0,8 МПа	110,9

Отстаивание, фильтрация и выпарка жидкого стекла

Отстаивание жидкого стекла является важной технологической операцией, обеспечивающей повышение качества свежеприготовленного жидкого стекла за счет самопроизвольного выделения

из раствора нерастворившихся частиц силикат-глыбы, нерастворимого остатка, случайных механических примесей и примесных соединений, образовавшихся в ходе растворения. Химический состав осадка соответствует (в пересчете на прокаленное вещество) ориентировочно — 80—85% SiO_2, 4—6% Na_2O, 2—3% $(Fe_2O_3+Al_2O_3)$, 2—3% CaO. Фазовый состав такого осадка включает водные формы аморфного кремнезема, остатки силикатного стекла, гидросиликаты кальция, гидроокись железа, гидроалюмосиликаты натрия переменного состава, кристаллический кварц.

Образовавшийся при отстаивании жидкого стекла осадок (шлам) периодически удаляется из отстойника и вывозится в отвалы. Для уменьшения сброса в отвалы водорастворимых щелочных соединений, которые могут быть источником загрязнения грунтовых вод, шлам целесообразно предварительно промыть водой из щелочного раствора, а затем отфильтровать.

Отстойники представляют собой металлические (стальные) вертикальные цилиндрические емкости с коническим днищем. Конструкция днища должна предусматривать возможность выгрузки шлама-отстоя. Объем отстойника 20—100 м^3. Время отстаивания — 24—72 ч.

Для более глубокой очистки жидкого стекла от примесей, которая не обеспечивается отстаиванием в отстойниках, жидкое стекло для некоторых областей применений подвергают фильтрации. Фильтрация обеспечивает получение практически прозрачного раствора за счет полного удаления из жидкого стекла примесей, и прежде всего аморфного кремнезема. Высокая исходная вязкость растворов жидкого стекла и наличие в нем примесей коллоидного размера затрудняют фильтрацию жидкого стекла при атмосферном давлении и делают ее непроизводительной. Поэтому фильтрацию жидкого стекла осуществляют под давлением в обычных рамных фильтр-прессах (рис. 60) или в фильтрах специальной конструкции.

Примером такой конструкции является фильтр для фильтрации жидкого стекла фирмы «Манса АТ» (рис. 61), который представляет собой цилиндрическую конструкцию специального многослойного фильтра с горизонтально расположенными фильтрующими элементами. Фильтр состоит из стационарного сосуда *1* с поднимающейся и поворачивающейся крышкой *3*. На крышке имеется патрубок *4* для продувки фильтра воздухом и манометр. Внутри фильтр снабжен наборным пакетным фильтром *2*. Обогрев фильтра осуществляется горячей водой через кожух *5*. Давление фильтрации — 0,4 МПа. Жидкое стекло на фильтрацию поступает в фильтр через штуцер *6* и распределяется равномерно на поверхности фильтра. Фильтрат выходит через патрубок *7*. Давление в фильтре создается с помощью насоса. Остаточный фильтрат выводится через патрубок *8* с помощью сжатого воздуха или газа.

Если технологический процесс растворения силикат-глыбы не обеспечивает требуемой высокой плотности жидкого стекла, рас-

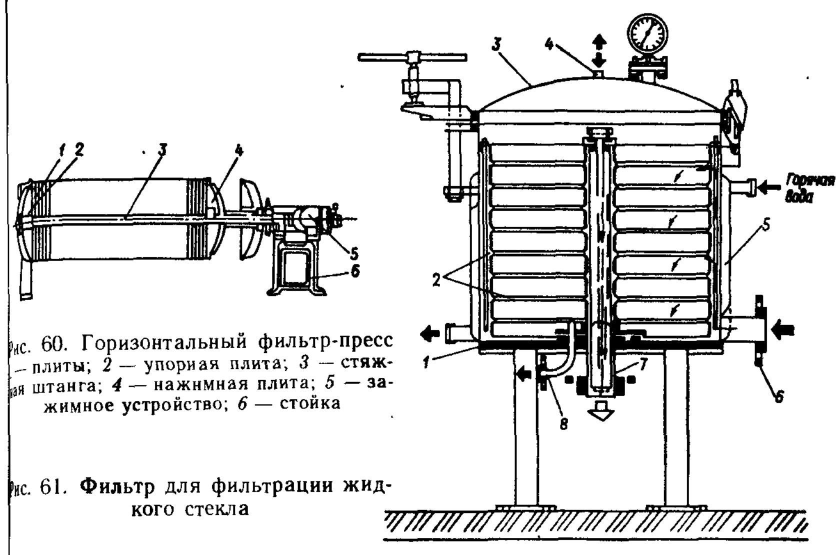


Рис. 60. Горизонтальный фильтр-пресс
1 — плиты; *2* — упорная плита; *3* — стяжная штанга; *4* — нажимная плита; *5* — зажимное устройство; *6* — стойка

Рис. 61. **Фильтр для фильтрации жидкого стекла**

твор в отдельных случаях подвергают выпарке в выпарных аппаратах. Обязательным условием выпаривания жидкого стекла является его перемешивание как с целью усреднения тепловых потоков в вязкой жидкости, так и для обеспечения испарения воды с поверхности раствора. Выпарка жидкого стекла затруднена из-за образования на поверхности раствора пленки, которая разрушается при перемешивании. Выпарные аппараты для выпарки жидкого стекла представляют собой обогреваемые снаружи аппараты, снабженные механической мешалкой. В таких аппаратах невозможно обеспечить большую поверхность испарения, поэтому их производительность невелика, а тепловые затраты на испарение значительны. Применение аппаратов специальной конструкции с высокой поверхностью испарения затруднительно из-за специфических свойств жидкого стекла, его тонких пленок. Выпарка жидкого стекла является, таким образом, операцией непроизводительной и энергоемкой.

Изменение состава жидкого стекла в процессе производства

Химический состав жидкого стекла, получаемого растворением силикат-глыбы, близок по модульной характеристике исходной силикат-глыбе. Небольшое снижение модуля связано с образованием в ходе растворения кремнеземистых осадков. Примесный состав жидкого стекла также, в основном, определяется концентрацией примесных ионов в исходной силикат-глыбе. Однако в некоторых случаях примесный состав может формироваться под

влиянием загрязнений раствора при растворении — продуктами химической коррозии аппаратуры, составом воды (растворов), используемых для растворения силикат-глыбы, случайными механическими загрязнениями силикат-глыбы при ее хранении и транспортировании.

Состав жидкого стекла в технологическом цикле его производства может изменяться целенаправленно с целью изменения модуля, а также при введении в состав стекла специальных модифицирующих добавок для улучшения тех или иных технологических характеристик жидкого стекла. В ряде случаев производство жидкого стекла связано с необходимостью снижения величины силикатного модуля, поскольку выпускаемая промышленностью силикат-глыба чаще всего характеризуется весьма высокими значениями модуля (выше 2,8). Снижение модуля до требуемых значений достигается введением едких щелочей как в емкости с готовым жидким стеклом, так и непосредственно в автоклав до начала растворения силикат-глыбы (снижение модуля совмещается с варкой).

Обратная задача — повышение модуля жидкого стекла по сравнению с модулем силикат-глыбы — может быть решена лишь в ограниченных пределах за счет небольшого увеличения модуля свыше 3,3 для растворов невысокой плотности при дополнительном растворении в жидком стекле активного кремнезема. По данным [29], жидкое стекло с модулем 4,0 можно получить дополнительным растворением аэросила.

Одним из приемов создания жидкостекольных связующих заданного уровня свойств является модифицирование жидкого стекла.

Производство модифицированного жидкого стекла предусматривает введение в состав стекла добавок-модификаторов на одной из стадий технологического процесса производства жидкого стекла. В зависимости от природы добавки-модификатора и физико-химических процессов взаимодействия такой добавки с щелочным силикатным раствором добавка может вводиться непосредственно в автоклав при растворении силикат-глыбы, в свежеприготовленный раствор при повышенной температуре или в уже готовое жидкое стекло. В последнем случае добавка-модификатор вводится в состав стекла как при его производстве, так и непосредственно у потребителя перед применением жидкого стекла для тех или иных целей. Модифицирование жидкого стекла различными добавками развивается в работах [30, 31]. В качестве модифицирующих добавок используются алюминаты, цинкаты щелочных металлов, органические вещества, такие как мочевина, тиомочевина, полиакриламид и др. При введении модификаторов в автоклав в процессе растворения силикат-глыбы необходимо учитывать их сосуществование с реакционной средой при высоких давлениях и температурах (130 -160 °С) и собственную термическую устойчивость, особенно добавок-модификаторов органической природы.

Так, например, процесс модифицирования жидкого стекла разработан применительно к так называемым алюмосиликатным связкам, предложенным в ЛТИ им. Ленсовета [32]. Такие связки представляют собой стабильные алюмосиликатные растворы, получаемые путем смешения щелочного алюминатного раствора (алюминатов натрия или калия) с жидким стеклом при определенном соотношении $R_2O:SiO_2:Al_2O_3$. Примеры составов разработанных алюмосиликатных связующих и некоторые технические свойства представлены в табл. 34.

Таблица 34. Состав и свойства щелочных алюмосиликатных связок

Молярное отношение оксидов			Массовая доля оксидов, %			Плотность, г/см³	Вязкость, м²/с·10⁻⁶	Стабильность, сут
SiO_2/R_2O	SiO_2/Al_2O_3	R_2O/Al_2O_3	R_2O	SiO_2	Al_2O_3			
Натриевая алюмосиликатная связка								
1,65	21,8	13,2	36,5	60,5	3,0	1,48	209	> 180
1,25	8,5	6,8	41,7	52,2	6,1	1,49	332	> 180
0,87	4,2	4,4	45,6	43,6	10,8	1,49	433	30
0,96	8,2	8,7	48,6	46,0	5,4	1,49	390	40
0,95	5,5	5,8	47,1	44,8	8,1	1,49	412	15
Калиевая алюмосиликатная связка								
0,9	23,3	25,9	61,8	35,6	2,6	1,35	10	60
1,49	36,1	24,3	50,1	47,6	2,3	1,34	8,7	> 180
1,16	23,0	19,9	55,7	41,2	3,1	1,34	8,9	60
0,9	11,8	13,1	60,3	34,6	5,1	1,35	12,2	80

Контроль производства жидкого стекла включает входной контроль химического состава силикат-глыбы и определение характеристик полученного раствора: химического состава, плотности, в отдельных случаях массовой доли нерастворимых в воде веществ (нерастворимого остатка).

Определение содержания щелочных оксидов осуществляют методом ацидиметрического титрования с использованием 0,1 н раствора соляной кислоты и индикатора (0,2% спиртового раствора метилового оранжевого). Навеску жидкого стекла (≈0,5 г) помещают на часовое стекло и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Затем навеску смывают 75—100 мл горячей воды в коническую колбу на 250 см³ и кипятят при помешивании в течение 20 мин. Раствор охлаждают и титруют раствором соляной кислоты в присутствии 3—4 капель индикатора до перехода желтой окраски в бледно-розовую.

Массовую долю щелочного оксида (%) вычисляют по формуле $R_2O = V \cdot K \cdot 100/m$, где V — объем 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³; m — навеска жидкого стекла; K — количество щелочного оксида, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора соляной кислоты, г:

$$K_{Na_2O} = 0{,}0031;\ K_{K_2O} = 0{,}00471.$$

Содержание щелочных оксидов в жидком стекле может быть определено также с помощью пламенного фотометра, а содержание двуокиси кремния в жидком стекле — весовым методом (по ГОСТ 13078—81).

Контроль плотности жидкого стекла осуществляют с помощью ареометра или пикнометрическим методом. Нерастворимый остаток определяют как высушенный при 105 °С остаток на фильтре после фильтрации раствора жидкого стекла.

4.2.3. Технологические схемы производства жидкого стекла

Основными способами производства жидкого стекла, реализуемыми в больших промышленных масштабах, являются: растворение силикат-глыбы во вращающихся автоклавах; растворение силикат-глыбы в стационарных автоклавах. В промышленных условиях жидкое стекло получают также растворением силикат-глыбы безавтоклавным способом; растворением кремнеземсодержащих компонентов в едких щелочах; при комплексной переработке кремнеземсодержащего сырья на жидкое стекло и другие продукты; в качестве побочного продукта (отхода) на непрофильных предприятиях.

Производство жидкого стекла только в отдельных случаях организовано на специализированных предприятиях, являющихся централизованными поставщиками этого продукта потребителям. В основном же оно рассредоточено по многочисленным потребителям, которые варят жидкое стекло для собственного потребления. Исходя из этого единичная мощность цехов (участков) по производству жидкого стекла невелика и редко превышает 15—20 тыс. т в год.

Ниже приведены примеры промышленного производства жидкого стекла, изложенные с использованием проектных проработок, выполненных в последние годы институтом ЛенНИИгипрохим, а также технологических инструкций по варке жидкого стекла на некоторых предприятиях.

Получение натриевого жидкого стекла во вращающихся автоклавах (рис. 62)

Силикат натрия (силикат-глыба) доставляется в склад по железной дороге в вагонах с нижней выгрузкой (полувагонах) и выгружается в завальные ямы. Из завальных ям *2* силикат-глыба грейферным краном *1* засыпается в штабеля по всей площади склада. По мере потребления силикат-глыба из штабеля грейферным краном подается через бункер-воронку *3* в поточно-транспортную систему, состоящую из питателя *4*, ленточного конвейера *5* с железоотделителем *6*, элеватора *7*, и поступает в бункер-весы *8*.

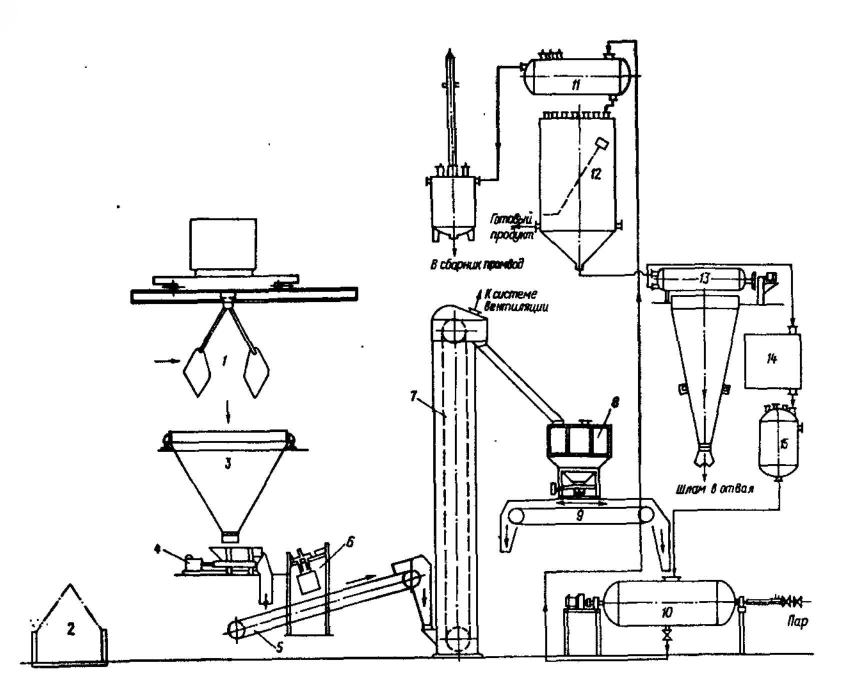


Рис. 62. Технологическая схема производства натриевого растворимого стекла во вращающихся автоклавах

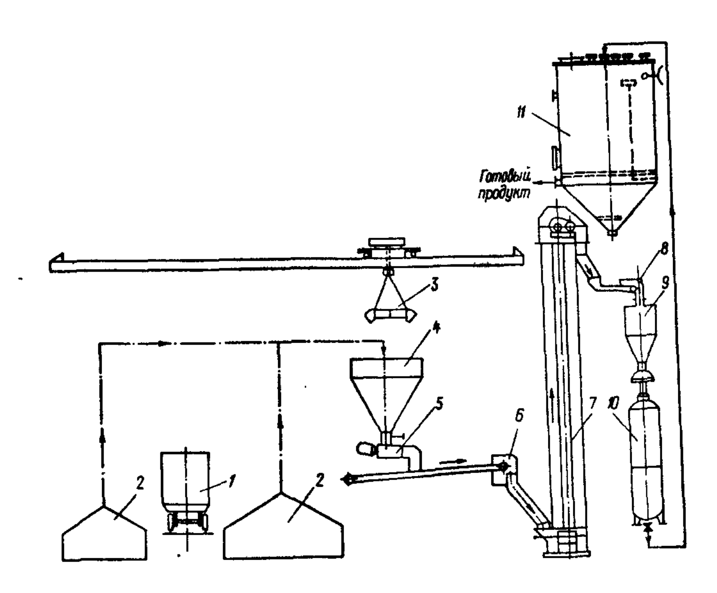


Рис. 63. Технологическая схема получения жидкого стекла в стационарных автоклавах

На весах отвешивается заданная порция силикат-глыбы, которая реверсивным конвейером *9* подается во вращающийся автоклав *10* объемом 45 м³. В автоклав подается горячая вода из мерника *15*. По окончании загрузки автоклава закрывают его люк болтами и начинают процесс варки. Для этого в автоклав подают острый пар давлением 1,0 МПа и включают механизм вращения автоклава. После достижения давления в автоклаве 0,8 МПа подачу пара прекращают, и далее процесс идет за счет тепла реакции (экзоэффект растворения — 1344 кДж/кг силикат-глыбы), при этом давление в автоклаве поднимается до 1,0 МПа. Для поддержания постоянного давления в процессе растворения силиката натрия в автоклаве производят периодически его подпитку паром. Длительность варки 1 ч 30 мин или 1 ч 50 мин (включая загрузку).

По окончании процесса производят слив раствора жидкого стекла. Для этого прекращают подачу пара, вращение автоклава останавливают в таком положении, чтобы фланец сливного устройства совпал с фланцем сливного коллектора, и жестко соединяют фланцы, затем открывают спускную задвижку на автоклаве. Жидкое стекло передавливается в промежуточную емкость *11* остаточным давлением, имеющимся в автоклаве. Паровоздушная смесь, сопровождающая раствор жидкого стекла, удаляется из емкости в атмосферу через ловушку, где происходит расширение паровоздушной смеси и улавливание брызг. Из ловушки предусмотрен слив в сборник промвод.

Окончание выпуска жидкого стекла определяется по быстрому падению давления в автоклаве (по манометру). Из емкости *11* отбирают пробу раствора жидкого стекла и определяют его плотность и силикатный модуль. Из промежуточной емкости жидкое стекло направляют в один из отстойников *12*. В отстойнике происходит отстаивание жидкого стекла от механических примесей в течение 24 ч. По мере накопления шлама в отстойнике производят его выгрузку (1 раз в 2—3 мес). Для этого в отстойник подают горячую воду и перемешивают шлам сжатым воздухом. Промытый шлам насосом подают на фильтр-пресс *13*. Фильтрат, представляющий собой слабый раствор силиката натрия, с фильтр-пресса самотеком стекает в сборник *14*, откуда насосом через теплообменник подается в мерник *15* вместо свежей воды, используемой на растворение силикат-глыбы в автоклаве. По мере накопления шлама на фильтре производят его чистку, шлам через корыто-течку выгружают в автомашину и вывозят в отвал.

Получение жидкого стекла в стационарных автоклавах (рис. 63)

Силикат-глыба поступает в склад по железной дороге в полувагонах *1* и выгружается в завальные ямы *2*, затем грейферным краном распределяется на площади склада, где хранится в штабелях. В производство силикат-глыба подается грейферным краном *3* в бункер-воронку *4*, снабженную вибраторами. Из бункера силикат-глыба через питатель *5*, ленточный транспортер *6*, элеватор *7* поступает на ленточный транспортер *8* с плужковыми сбрасывателями. Плужковые сбрасыватели силикат-глыбу загружают в один из бункеров *9*, снабженных сигнализаторами верхнего уровня. Автоклав *10* представляет собой стационарный вертикальный сосуд (объем 10 м³, диаметр 1600 мм, высота 4500 мм), снабженный предохранительным клапаном и взрывной мембраной, срабатывающими при повышении давления в аппарате. Из бункера *9* силикат-глыбу подают в автоклав, при этом автоклав загружают глыбой на 2/3 объема (2,5 т). По окончании загрузки силикат-глыбы в автоклав начинает поступать вода из мерника объемом 10 м³; уровень воды в автоклаве после заполнения на 1,0 см ниже уровня силикат-глыбы. После загрузки люк автоклава герметично закрывают и в автоклав подают острый пар давлением 0,7 МПа. При достижении в автоклаве давления 0,45 МПа подачу пара прекращают, и далее процесс идет за счет тепла реакции растворения. Степень разварки силикат-глыбы — 95—97%. Температура варки в автоклаве — 150—180 °С, давление 0,4—0,5 МПа. Длительность процесса варки — 6 ч, в том числе: загрузка — 0,5, нагрев — 0,5, варка — 3,5, разгрузка — 0,5, дополнительные операции — 1 ч.

По окончании процесса варки снижают давление в автоклаве до 0,3—0,4 МПа путем сброса его в соседний автоклав, в котором ведется нагрев. Остаточным давлением раствор передавливают в отстойник *11* объемом 100 м³.

В соответствии с технологической схемой участка получения калиевого жидкого стекла (рис. 64) силикат калия растворимый (силикат-глыба) поступает на склад сырья в крытых железнодорожных вагонах или полувагонах навалом. Со склада силикат-глыба в контейнерах *1* подается в бункер *2*. Из бункера силикат-глыба пластинчатым питателем *3* подается на молотковую дробилку *4*. Дробленая силикат-глыба выгружается в контейнер *1* и подается к автоклаву *6*. Автоклав вращающийся вместимостью 3,2 м³; единовременная загрузка 2,6 т (при коэффициенте заполнения 0,6). Контейнер с силикат-глыбой талью устанавливается над бункером *5*, и силикат-глыба выгружается из контейнера через бункер в автоклав *6*. В автоклав из сборника *7* заливается горячая вода на 20 см выше уровня глыбы. Соотношение глыба:вода составляет 1:1. Разварка силикат-глыбы производится острым паром, подаваемым по трубопроводу в автоклав до достижения давления в автоклаве 0,6—0,7 МПа. После этого подача пара в автоклав прекращается, и дальнейший процесс растворения силиката происходит за счет тепла реакции. Контроль процесса осуществляется по плотности жидкого стекла. Из автоклава жидкое стекло с плотностью 1,34—1,36 т/м³ передавливается паром в один из аппаратов с перемешивающим устройством *8*. В аппарате *8* при необходимости производится дополнительное упаривание или разбавление жидкого стекла. Предусмотрена подача различных доба-

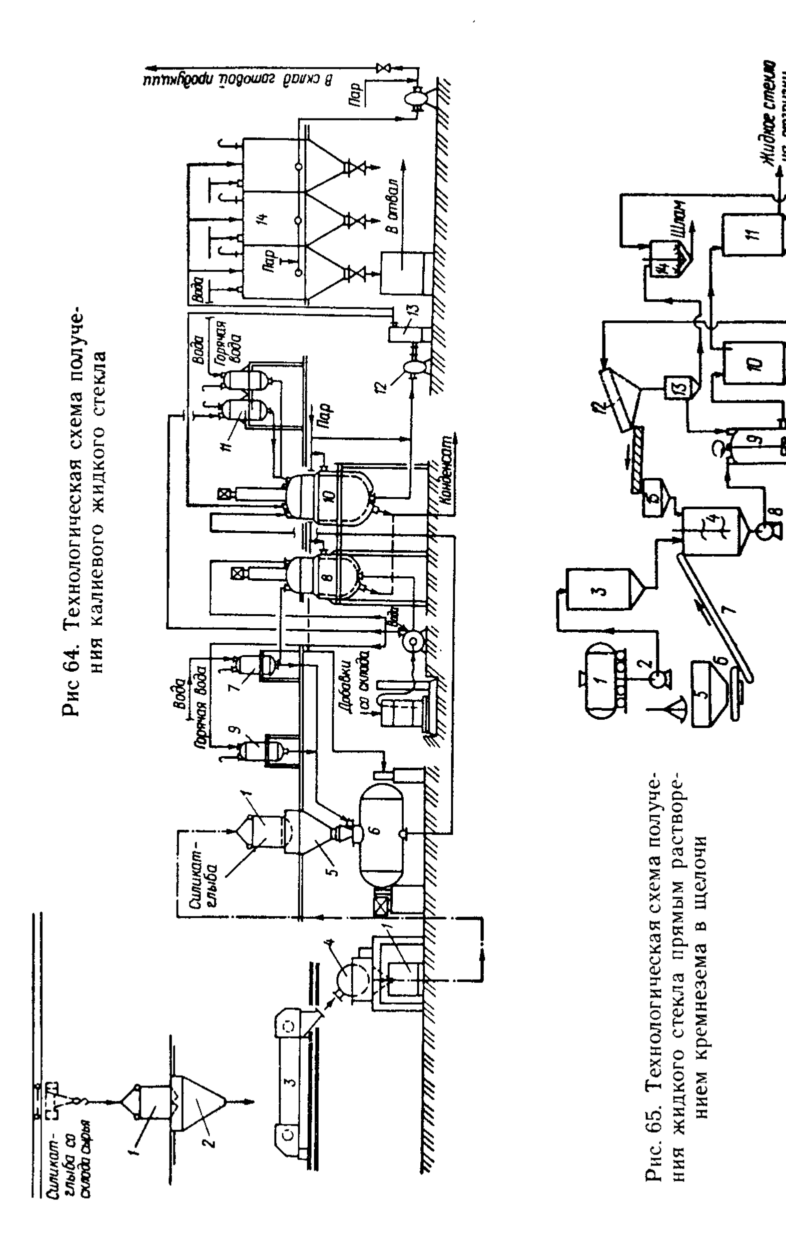


Рис 64. Технологическая схема получения калиевого жидкого стекла

Рис. 65. Технологическая схема получения жидкого стекла прямым растворением кремнезема в щелочи

вок (например, модифицирующих) в автоклав через сборник *9* и в аппарат *10* через сборник *11*. Жидкое стекло из аппаратов *10* насосы *12* через патронный фильтр *13* подают в трехсекционный отстойник *14*, в котором жидкое стекло выдерживается в течение 2-х сут. Собирающийся в нижней части отстойника шлам выгружают 1 раз в 2—3 мес и вывозят в отвал. Чистое жидкое стекло из отстойника насосом перекачивается в склад готовой продукции, где фасуется в металлические фляги, бочки или барабаны, установленные на весах.

Для получения жидкого стекла из силикат-глыбы безавтоклавным способом натриевую силикат-глыбу (модуль 2,6—3,0) размалывают в шаровой мельнице до размера частиц мельче 5 мм. В механический лопастной смеситель заливают 925 л воды, затем подают пар и включают смеситель. После нагревания воды до 70 °С при непрерывном перемешивании постепенно загружают силикат-глыбу в количестве 650 кг. По окончании разгрузки глыбы мешалку закрывают крышкой и раствор доводят до кипения (избыток пара отводится). Общая продолжительность варки 5,5—6 ч. Контроль завершенности варки осуществляют по плотности раствора.

Производство калиевого жидкого стекла прямым растворением кремнезема в щелочи реализуется следующей технологической схемой (рис. 65): технология предусматривает растворение кварцевого песка в едком калии в автоклаве при 1,15—1,2 МПа.

Щелочь (КОН) поступает в цех в железнодорожных цистернах *1*, откуда она центробежным насосом *2* подается в емкость *3* для хранения. Из емкости щелочь закачивается в смеситель *4* для приготовления песчано-щелочной суспензии. После закачки щелочи в смеситель при непрерывном перемешивании подается исходный кварцевый песок, содержащий не менее 95% SiO_2, из бункера *5* через весоизмеритель *6* по ленточному транспортеру *7*. В смеситель поступает также промытый отработанный (вторичный) песок из сборника *15*. Из смесителя *4* приготовленная суспензия (реакционная смесь) центробежным насосом *8* закачивается в автоклав *9* объемом 12 м^3 при постоянно работающей мешалке автоклава. После подачи смеси автоклав герметизируется, и через барботеры в него подается пар. Давление пара в автоклаве при варке калиевого стекла поднимается до 1,15—1,20 МПа и поддерживается на этом уровне в течение варки за счет кратковременной подачи пара через 10—15 мин. Реакционная смесь в автоклаве непрерывно перемешивается мешалкой. При указанном давлении варка калиевого жидкого стекла протекает в течение 3,0—3,5 ч. При более низком давлении варка не допускается как не обеспечивающая получение продукта нужного качества, даже при увеличении времени варки. Затем давление в автоклаве понижают и закачивают в него насосом из сборника *13* часть промывных вод для получения жидкого стекла заданной плотности. Промывные воды образуются в сборнике при промывке отработанного (непрореагировавшего) песка.

Разбавленное в автоклаве промывными водами жидкое стекло сливается в отстойник *10* для осаждения непрореагировавшего песка. Из отстойника после 6—7-часового отстоя жидкое стекло перекачивается в хранилище *11*, а оттуда в железнодорожные цистерны для отправки потребителям. Оставшийся в отстойнике шлам размывается водой и перекачивается в классификатор *12*, где непрореагировавший песок отделяется от промывных вод и направляется шнеком в сборник *15* и в смеситель *4*, а промывная вода через сетку сливается в нижнюю часть классификатора и самотеком поступает в отстойник промвод *13*, где отстаивается в течение 6—7 ч, а затем используется для разбавления жидкого стекла в автоклаве. Промытый отработанный песок возвращается в производство и только через 10—15 сут выводится из технологического цикла в связи с уменьшением содержания в нем основного вещества.

Мелкие частицы песка, не успевшие осесть в отстойнике жидкого стекла *10*, частично осаждаются в хранилище готового продукта *11*, поэтому через каждые 15—20 сут хранилище промывается водой, образующийся шлам перекачивается в мешалку шлама *14*, а оттуда на центральную шламовую станцию. В соответствии с приведенной схемой на 3,1 м^3 KOH загружается 4,2—4,5 т речного песка, на разбавление 6—6,5 м^3 растворимого стекла идет 3,1—3,5 м^3 промывной воды. При отстаивании жидкого стекла на каждые 8 м^3 готового продукта образуется 2 м^3 шлама.

Прямое растворение кремнезема в едких щелочах с получением жидкого стекла осуществлено также в качестве попутного производства при электрохимической очистке стальных отливок в ионных расплавах на машиностроительных заводах. В основе разработанной технологии [27] лежит использование шлама-отхода электрохимической очистки крупного литья, содержащего свыше 50% щелочных оксидов. Такой шлам подвергают каустификации с выделением щелочного раствора. Частично щелочной раствор для производства жидкого стекла подают из ванны горячей промывки установки электрохимической очистки литья. Кварцевый песок, применяемый в качестве сырья, подвергают виброизмельчению в вибропомольной установке с мельницей М-230 производительностью 0,5 т/ч до удельной поверхности 5000—6000 см^2/г, после чего смешивают в пропеллерной мешалке со щелочным раствором и водой в требуемых соотношениях.

Приготовленную щелочно-кремнеземистую суспензию подают в автоклав-реактор для получения жидкого стекла. Автоклав-реактор представляет собой конструкцию из наклонно расположенных цельнотянутых труб, соединенных двумя торцевыми коллекторами. Перемешивание суспензии достигается за счет вращения автоклава и наклонного расположения его труб. Рабочая температура варки жидкого стекла составляет 215—225 °С (2,9—2,5 МПа). Нагрев автоклава осуществляют прямым нагревом топочными газами от специальной горелки.

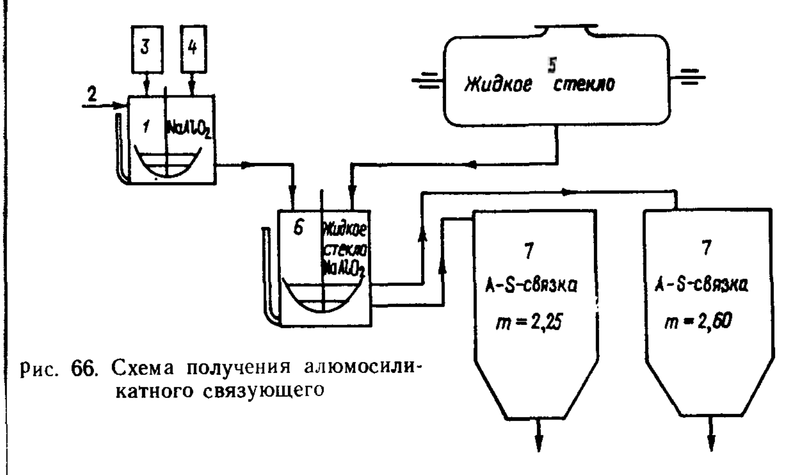


Рис. 66. Схема получения алюмосиликатного связующего

Несмотря на кажущуюся простоту, способ прямого растворения кремнезема в щелочах не нашел широкого распространения. Это связано с высокими параметрами водяного пара (давление свыше 2,1 МПа), необходимостью сверхтонкого размола трудноизмельчаемого кварцевого песка, невозможностью получения высокомодульных жидких стекол из-за их высокой вязкости, использования дорогой и дефицитной едкой щелочи, увеличения по сравнению с традиционным способом количества отвальных шламов, что связано с дополнительным расходом щелочи и загрязнением окружающей среды. Так, по нашему мнению, предлагаемый в [27] способ получения жидкого стекла оправдан только в тех случаях, когда имеются требующие утилизации щелочно-кремнеземистые отходы.

Технология производства одного из видов модифицированного стекла — алюмосиликатной связки — предусматривает приготовление жидкого стекла путем автоклавного растворения силикат-глыбы, приготовление щелочного алюминатного раствора путем растворения в воде щелочных алюминатов или растворения в едких щелочах $Al(OH)_3$ и смешение щелочного алюминатного раствора с жидким стеклом в заданных соотношениях.

Технологическая схема производства натриевой алюмосиликатной связки включает следующие операции (рис. 66). В мешалке-реакторе *1* производится приготовление щелочного раствора алюмината натрия. В мешалку с помощью дозаторов *2, 3, 4* загружаются соответственно вода, едкий натрий (сухой), алюминат натрия (сухой гранулированный). Температура реакционной среды — 75—90 °С, плотность раствора 1,47—1,54 г/см^3, массовые соотношения в щелочном растворе $NaAlO_2$:NaOH:H_2O — от 1:4,2:4,2 до 1:2,7:2,7. При использовании вместо гранулированного алюмината натрия технической гидроокиси алюминия приготовление щелочного раствора алюмината натрия осуществляют варкой $Al(OH)_3$ в растворе NaOH. В автоклаве *5* производят растворение

силикат-глыбы в воде и получение жидкого стекла с плотностью $\rho = 1{,}48—1{,}52$ г/см^3. Температура стекла при выпуске — 130 °С. В мешалке-реакторе *6* производится обработка жидкого стекла щелочным раствором алюмината натрия. Ввиду того, что в начальный момент перемешивания щелочного раствора алюмината натрия с жидким стеклом наблюдается кратковременное резкое загустевание жидкого стекла с последующим распусканием (разжижением) раствора, щелочной раствор алюмината натрия вводят в жидкое стекло порциями при интенсивном перемешивании. Приготовленная алюмосиликатная связка подается в емкости для хранения *7*, откуда отгружается потребителю.

43. Основы производства растворимых порошков

Применение растворов щелочных силикатов многочисленно и разнообразно. Далеко не всегда удобно и возможно использовать стандартные растворы, выпускаемые промышленностью. Весьма желательна возможность приготовлять жидкое стекло оптимальных модулей и концентраций по месту их использования. Растворение безводных стеклообразных силикатов с модулем больше единицы — автоклавный процесс, требующий достаточно сложной организации. Поэтому производство хорошо растворяющихся силикатов в виде порошков получило широкое развитие. Немногочисленным набором порошков разных модулей при этом можно удовлетворить самые разнообразные потребности.

Наиболее дешевым и широко используемым является силикат натрия. Производится он главным образом в виде силикат-глыбы разных модулей. Максимальный модуль около 3,5. В настоящем разделе мы рассмотрим те порошки щелочных силикатов, которые в своем применении проходят стадию получения жидкого стекла, т. е. стадию растворения. Вопросы, связанные с непосредственным применением сухих безводных силикатов натрия (молотая силикат-глыба), главным образом в качестве связующих для изготовления строительных изделий и жаростойких бетонов, изложены в монографии [57].

Как известно, отношение к растворению в воде силикат-глыбы при обычных условиях сильно меняется с возрастанием модуля. Высокощелочные силикаты, соответствующие ортосиликату $2Na_2O \cdot SiO_2$, хорошо кристаллизуются при охлаждении расплавов и не образуют стекол. Кристаллы ортосиликата натрия обладают островной структурой по кремнезему и не имеют силоксановых связей. При взаимодействии с водой высокая щелочность в реакционной зоне препятствует образованию полимерных ионов, поэтому ортосиликат натрия растворяется практически конгруэнтно, очень легко. Образующийся раствор слишком низкого модуля

аходит ограниченное техническое применение. Порошок во влажом воздухе хорошо поглощает CO_2 из атмосферы. Используется ак добавка к более высокомодульным системам.

Большее применение находит силикат натрия $3Na_2O \cdot 2SiO_2$ модулем 2/3. Он производится в безводной форме кристаллизаней в массе расплава соответствующего состава при охлаждении. наибольшем количестве выпускается безводный метасиликат атрия. Более щелочные силикаты, чем Na_2SiO_3, получают сплавением дешевого метасиликата с соответствующей щелочью. Это асается и ортосиликата и $3Na_2O \cdot 2SiO_2$. Все три силиката растворяются в воде, хотя скорость растворения с возрастанием модуля падает. Механизм растворения, по всей вероятности, является общим для всех силикатов. В зависимости от содержания елочи меняется роль отдельных стадий. Растворение, естественю, сопровождается более или менее глубоким гидролизом силикатых ионов в зависимости от количества взятой воды. Скорость гидолиза сопоставима со скоростью растворения. Растворение высоющелочных силикатов натрия протекает не в диффузионном реиме, поскольку насыщенных растворов на границе раздела фаз ри растворении не образуется. Не образуется насыщенных по отошению к растворяющейся фазе растворов и при возрастании онцентрации силиката. Из образовавшихся растворов могут быть ыделены те или иные кристаллические гидросиликаты с помощью атравок в соответствии с фазовой диаграммой при той или иной температуре. Легче всего выделяются гидросиликаты $Na_3HSiO_4 \cdot nH_2O$ при растворении ортосиликатов натрия или $Na_2O \cdot 2SiO_2$. Процесс растворения протекает по схеме набухания вердой фазы, сопровождающегося химическими реакциями, как то рассматривалось в п. 2.4.1. Уже при растворении метасиликата атрия в большом количестве воды при комнатной температуре озможно образование геля кремнекислоты в виде студнеобразно- осадка, но при растворении в горячей воде осадка кремнезема е обнаруживается. Поэтому производство в качестве товарных родуктов растворяющихся порошков безводных стекол или безодных кристаллических силикатов с модулем выше 1 нецелесообазно. Все низкомодульные силикаты хорошо поглощают CO_2 влагу, способны слипаться и слеживаться при длительном хранении. При очень быстром охлаждении расплав метасиликата натия способен застывать в виде стекла. Однако, по мнению Вейла 3], необходимые для этой операции усилия не оправдываются акими-либо существенными изменениями свойств продукта. Дисиликат натрия $Na_2Si_2O_5$, образующийся гидротермальным путем ри температуре выше 200 °С из богатых кремнеземом растворов ли медленным охлаждением расплавов соответствующего состаа, не используется в качестве водорастворимого силиката. Наборот, в связи с очень малой скоростью его растворения в воде озможно провести его отделение от метасиликата, который за мае время растворяется полностью.

Все сказанное о высокощелочных силикатах натрия в основно
'праведливо и для аналогичных силикатов калия. Укажем толь
:ıа главные отличия. Безводные силикаты калия практичес
образуются только из расплава. При этом ортосиликат калия мож
но получить сплавлением более кремнеземистых силикатов с по
ташом, но нельзя со щелочью. Добавление даже небольших коли
честв воды к расплавам калиевых силикатов очень резко, на сотн
градусов, понижает температуру их кристаллизации. Низкомо
дульные, вплоть до метасиликата калия, кристаллические проду
ты и стекла отличаются высокой гигроскопичностью, больше
склонностью к гидролизу. При растворении в воде они не образую
насыщенных растворов, но способны гидролизоваться до выпад
ния аморфного кремнезема. Иногда говорят о растворимост
метасиликата калия, имея в виду резкое понижение скорости пе
рехода в раствор при достижении некоторого значения концентра
ции силикатов калия, величина которого зависит от температуры
Дисиликат калия, в отличие от натриевого, растворяется в вод
быстрее метасиликата.

Скорость растворения силикатов натрия с модулем до 1 воз
растает при увеличении в них содержания воды, т. е. если эт
кислые ортосиликат натрия и их кристаллогидраты. Наиболее легко растворим $Na_2H_2SiO_{14} \cdot 8H_2O$, ближняя гидратация ионов в нем почти завершена, межионные взаимодействия в кристаллической решетке слабы. Однако он настолько уже обводнен (массовая доля воды составляет 57%), что имеет слишком низкую температуру плавления. Плавясь при 48 °C, он не восстанавливает кристаллической структуры после охлаждения. По этим причинам производят менее водный кристаллогидрат двузамещенного ортосиликата натрия $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$, который часто называют пентагидратом метасиликата. В нем в координационную связь иона натрия с шестью атомами кислорода вступает не только кислород молекул воды, но и кислород силикатных ионов. Это повышает прочность кристаллической решетки, увеличивает температуру плавления до 72 °C и понижает давление насыщенного пара при 25 °C до 10 мм рт. ст. Последнее делает кристаллы более устойчивыми к выветриванию на воздухе. Прозрачные кристаллы $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$ на воздухе быстро мутнеют, поглощая углекислый газ. При нагревании выше температуры плавления они постепенно теряют воду, превращаясь в объемистую пористую массу, хорошо растворимую в воде.

Получают пентагидрат метасиликата упариванием одномодульных водных растворов до состава, соответствующего кристаллогидрату, с последующим охлаждением. Образовавшуюся кристаллическую массу дробят. Силикат натрия с модулем 2/3 в некоторых странах также производят кристаллизацией в массе в виде кристаллогидрата $3Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$, что отвечает дигидрату трехзамещенного ортосиликата $Na_3HSiO_4 \cdot 2H_2O$. Кристаллические гидросиликаты калия неустойчивы по отношению к воде

ри температуре ниже 200 °C, и их производство аналогичным
утем невозможно. При температурах выше 240 °C в системе
$_2$O—SiO_2—H_2O образуются кристаллические структуры с более
ложными силикатными ионами, чем ортосиликат, скорость рас-
ворения которых невысока, поэтому гидратированные калиевые
иликаты с модулем ниже 1 промышленностью не производятся.

Силикаты щелочных металлов более высоких модулей, чем
етасиликат, имеют гораздо более широкое техническое примене-
ие и вырабатываются в большем количестве, главным образом
виде безводных стекол с модулями вплоть до 4. Производство
аких хорошо растворяющихся высокомодульных порошков сили-
атов щелочных металлов наиболее важно, так как растворение
ысокомодульных стеклообразных силикатов калия и натрия
редставляет сложную технологическую операцию.

Возрастающую трудность процесса растворения силикатов
воде с увеличением их модуля необходимо, видимо, объяснять
е только уменьшением щелочности образующихся растворов
увеличением их вязкости. Главная причина состоит в увеличении
онцентрации силоксановых связей в стекле с возрастанием мо-
уля. Скорость их разрушения, необходимая для быстрого раство-
ения, достигается или увеличением щелочности раствора, что
едопустимо, или увеличением температуры процесса выше 100 °C,
то для водных систем приводит к техническим осложнениям.

Полностью избавиться от силоксановых связей в твердой фазе
утем образования гидратов ортосиликатов натрия можно только
о модуля 2. Однозамещенный ортосиликат натрия NaH_3SiO_4 об-
азуется при осторожном обезвоживании кристаллогидратов дву-
амещенного ортосиликата $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ или $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$.
Мокрый помол в шаровой мельнице этих веществ со спиртами или
ацетоном дает требуемый продукт. Из расплавов или растворов
днозамещенный ортосиликат не кристаллизуется, так как высоко-
одульные системы содержат в значительной концентрации поли-
иликатные ионы, и получить достаточную концентрацию ионов
дного вида, в данном случае $H_3SiO_4^-$, не удается. Стабилен
aH_3SiO_4 до 50—60 °C.

Другой известный способ увеличения скорости растворения
ысокомодульных стеклообразных силикатов заключается в их
идратации. Умеренно гидратированные стекла сохраняют хруп-
ость и могут быть приготовлены в виде порошков. Уже отмеча-
ось, что силикаты щелочных металлов смешиваются с водой,
принципе в самых разных соотношениях. Основная трудность
аключается в гомогенизации системы. Уже при грануляции без-
одных силикатов охлаждением расплавов в проточной воде на
оверхности гранул образуется частично гидратированный слой,
о толщина его невелика.

Поглощение влаги расплавами при атмосферном давлении
есьма незначительно. Для удержания влаги в расплаве тре-
уются высокие давления.

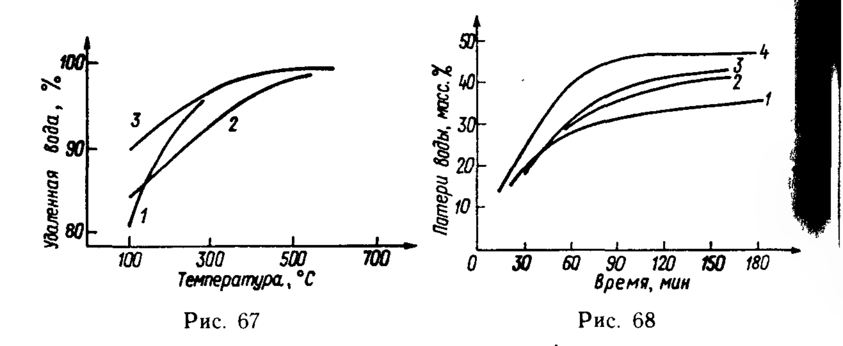


Рис. 67 Рис. 68

Рис. 67. Равновесные потери воды при сушке пленок силиката натрия в зависимости от температуры [11]
Модуль раствора: *1* — 2,9; *2* — 3,22; *3* — 3,75

Рис. 68. Кинетика сушки силикатных растворов в пленке при 25 °С и относительной влажности 52% [11]
1 — SiO_2/Na_2O=2,9; *2* — SiO_2/Na_2O=3,22; *3* — 30% натриевого силиката 3,22+70% калиевого силиката 2,1; *4* — SiO_2/Na_2O=3,75

На рис. 67 приведены равновесные потери влаги силикатами натрия разных модулей при различных температурах, когда сушка производилась в пленке при атмосферном давлении. Уже при 500 °С вода практически не удерживается твердой фазой. Поэтому если расплав насыщался парами воды под давлением, а затем давление было снято при недостаточно охлажденном затвердевшем силикате, то он взрывается, освобождаясь от влаги, не соответствующей его равновесию при данной температуре. Термограммы гидратированных стекол силиката натрия с модулем 3, содержащих чуть меньше моля воды на моль кремнезема, показывают, что стекла теряют основное количество влаги в диапазоне температур 130—150 °С [28]. Это означает, что давление пара над гидратированным силикатом превысило атмосферное давление в этом диапазоне температур. По утверждению Вейла, насыщенным паром 5 атм, температура которого около 150 °С, можно гидратировать стеклообразные силикаты натрия; при этом образуются сухие хрупкие продукты гидратации. Сколько-нибудь существенно увеличивать давление насыщенного пара, повышая температуру проведения процесса, нецелесообразно, а использование перегретого пара, очевидно, бессмысленно. Кинетика гидратации определяется также величиной поверхности раздела взаимодействующих фаз, и скорость процесса будет замедляться по мере гидратации наружных слоев.

По данным [28], гидратация насыщенным паром при атмосферном давлении, т. е. при температуре 100 °С, порошков силиката натрия с модулем 3 и диаметром зерен 0,06 мм характеризуется величинами, приведенными в табл. 35.

Распределение влаги по глубине зерна при этом получается весьма неравномерным, хотя общее содержание воды достаточно велико. Наблюдения за процессами, происходящими в гидратированном стекле, с помощью электронного микроскопа позволили отметить развитие кристаллизационных процессов [28]. Это свидетельствует о том, что спектр полисиликатных ионов в стекле сужался при гидратации и концентрация их отдельных видов повышалась, приводя к более упорядоченным системам. Известно, что при нагревании кристаллизационная вода теряется кристаллогидратами и гидратами в первую очередь, и только при более высоких температурах происходит дополнительная анионная поликонденсация и улетучивается вода из гидроксильных групп. Если этот процесс обратим, то при высоких температурах (выше 100 °С) с безводными силикатами может происходить обратная реакция: гидратационная вода идет в первую очередь на разрыв силоксановых связей. Тогда становится понятным развитие кристаллизационных процессов.

Стекла высокомодульных щелочных силикатов мало изменяют внешний вид, твердость, текучесть с увеличением содержания воды до 20%. Дальнейшее увеличение содержания гидратной воды понижает твердость, увеличивает эластичность гидратированных стекол и затем превращает их в густую вязкую массу. Поэтому увеличивать степень гидратации выше 20%, кроме специальных случаев, нецелесообразно. Эффект такой гидратации

Таблица 35. **Зависимость степени гидратации стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ паром при 100 °С от времени гидратации**

Время гидратации, мин	Прибыль массы, %	Формула гидратированного стекла
10	10	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 1{,}4H_2O$
30	16	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 2{,}1H_2O$
60	17	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 2{,}3H_2O$
90	19	$Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$

достаточно ощутим. Ниже приведены результаты опытов [13] по растворению безводных и гидратированных стекол в сопоставимых условиях (гидратированные стекла содержат 17% H_2O):

	Нерастворимый остаток, %, при температуре 20 °С	100 °С
Безводное стекло $Na_2O \cdot 2SiO_2$	44,0	1,0
Гидратированное стекло $Na_2O \cdot 2SiO_2$ . . .	1,6	0,0
Безводное стекло $Na_2O \cdot 3SiO_2$	93,0	23,0
Гидратированное стекло $Na_2O \cdot 3SiO_2$ . . .	36,0	0,2

Гидратация калиевых стекол с высоким модулем дает примерно такие же результаты. Однако наиболее легко растворимые высокомодульные стекла получаются путем создания гидратированных

сугубо аморфных порошков, образующихся в условиях, где возникновение силоксановых связей маловероятно. Это достигается низкотемпературной распылительной сушкой растворов высокомодульных щелочных силикатов. В настоящее время почти вся масса выпускаемых промышленностью быстрорастворимых высокомодульных порошков производится этим способом. В чем его преимущество?

Как известно, кремнезем в растворе силиката модуля выше двух можно условно разделить на коллоидный кремнезем и растворенный. Выше упоминалось, что для грубой оценки удобно избыточное по отношению к модулю 2 содержание кремнезема считать коллоидным, и тогда в растворах с модулем, близким к 4, коллоидный кремнезем составляет несколько меньше половины и состоит из частиц диаметром 1—2 нм, что соответствует степени полимеризации 10—100. При температуре ниже 80—90 °C потеря воды, видимо, не приводит к сколь-либо существенному образованию силоксановых связей. Частицы коллоидного кремнезема и прослойки частично обезвоженного раствора образуют общую стекловидную массу, сохраняющую структуру раствора. Распределение воды между коллоидными частицами и прослойками раствора неравномерное. Прослойки гораздо более обводнены, чем коллоидные частицы, поэтому при растворении они переходят в жидкую фазу легко, а коллоидные частицы не изменяются существенно в процессе образования порошка и его последующего растворения. Иными словами, при низкотемпературной распылительной сушке полимерный состав раствора изменяется мало, вновь образующийся при растворении порошка раствор примерно воспроизводит исходный, и поэтому порошки сугубо аморфны. Использование вакуума при сушке более желательно, чем повышение температуры процесса.

На рис. 68 представлена кинетика сушки в пленке растворов силикатов натрия и калия разных модулей. Силикаты натрия легче теряют воду, чем силикаты калия. Особенно четко прослеживается зависимость скорости сушки от силикатного модуля. Чем модуль выше, тем легче сушка. Это указывает на то, что коллоидный кремнезем не удерживает воду в такой степени, как растворенный, и скорость сушки соответствует рассмотренной модели. Характерно, что высокомодульные растворы силикатов калия, не образующие каких-либо кристаллических соединений при температурах сушки, образуют такие же, как и натриевые, хорошо растворимые аморфные порошки, что указывает на сходство состояний силикатов в высушенных порошках. Практика показывает, что для сохранения способности порошков легко растворяться число молей воды, приходящихся на 1 моль силиката, с изменением модуля должно меняться. Чем выше силикатный модуль раствора, тем больше должно быть воды. Обычно в пределах модулей 2—3,7 число молей гидратной воды на 1 моль силиката находится в диапазоне 2,5—4 для калиевых и натриевых систем.

В работе [55] методами термогравиметрии исследовали порошки силиката натрия с модулем 3,4, полученные сушкой в массе при 20 °C под вакуумом в присутствии $CaCl_2$. После дробления определяли долю Na_2O и SiO_2, перешедших в раствор за определенное время. Порошки, полученные при комнатной температуре, имели содержание воды примерно от 18 до 24% в зависимости от длительности сушки и условий хранения. Авторы отмечают высокую гигроскопичность порошков. Их дифференциальная термограмма характеризуется тремя эндотермическими экстремумами: один — с минимумом 73—74 °C — не сопровождается изменением массы образца, другой при 134 °C относится к испареиию основной части воды, третий (небольшой) минимум лежит в области 180 °C. Эти исходные порошки, полученные при 20 °C, затем досушивали в токе сухого азота до постоянной массы при более высоких температурах, после чего проводился термогравиметрический анализ и определялось количество щелочи и кремнезема, перешедших в раствор за то же время, что и в первом случае, и при тех же условиях. Результаты представлены в табл. 36.

Результаты растворения порошков, высушенных при 83 °C, авторы [55] считают подозрительными, хотя и воспроизводимыми, и не находят им объяснения. Эндотермические минимумы на кривых ДТА плавно смещались в сторону высоких температур с увеличением температуры сушки. Низкотемпературный минимум, начиная с температуры 132 °C, был очень близок к температуре

Таблица 36. **Результаты сушки силиката натрия при разных температурах [59]**

Температура сушки	Массовая доля		
	воды, %	растворившейся щелочи	растворившегося кремнезема
25	18,96	0,94	0,62
40	16,25	0,93	0,66
68	13,61	0,92	0,60
83	12,79	1,00	0,38
98	11,91	0,92	0,53
132	10,18	0,94	0,52
149	8,81	0,76	0,22
180	7,00	0,62	0,12
202	6,33	0,34	0,10

сушки, а второй минимум отличался от первого примерно на 100 °C. Рентгеновский анализ не обнаружил признаков кристалличности во всех полученных образцах, а ИК-спектры не дали каких-либо характерных максимумов поглощения.

Работы по получению гидратированных растворимых высокомодульных порошков были проведены в ЛТИ им. Ленсовета. Рентгеноаморфные порошки силиката натрия с модулем до 3,5 были получены распылительной сушкой или сушкой в тонких слоях

при температуре до 120° С. Порошки легко растворялись с образованием растворов, содержащих 25% SiO_2, если содержание воды при сушке остается не ниже 17%. При меньшем содержании воды в порошке необходим был подогрев в процессе растворения.

Температура воздуха при распылительной сушке может быть поднята гораздо выше, что позволяет сократить время сушки и тем самым размеры сушильной камеры. Температура сохнущего материала на выходе сушилки, если содержание воды остается не ниже 17%, не поднимается выше 120 °С. Растворение порошков при комнатной температуре при массовом отношении порошка и воды 1:3 дает жидкие стекла, по свойствам не отличающиеся от жидких стекол, полученных в производственных условиях растворением силикат-глыбы.

Растворы силикатов калия при сушке требуют гораздо более осторожного обращения. Увеличение температуры до 90—100 °С при сушке в массе или в пленке приводит к образованию гидрата тетрасиликата калия $K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ($KHSi_2O_5$), что идентифицируется рентгеноструктурным анализом. Это соединение плохо растворимо в воде, и порошок силиката калия образует молочного цвета суспензии. Количество $KHSi_2O_5$ в порошке, полученном при высокой температуре, может достигать половины общей массы. Технологические свойства жидкого стекла при этом в значительной степени утрачиваются. Низкотемпературная сушка в пленке не приводит к образованию видимых кристаллов $KHSi_2O_5$, жидкое стекло, содержащее 25% SiO_2, может слегка опалесцировать, но порошок рентгеноаморфен. Распылительная сушка растворов силиката калия характерна малым временем процесса, что позволяет увеличивать температуру воздуха в зоне сушки без заметного образования плохорастворимого гидрата тетрасиликата калия. Скорость растворения калиевых гидратированных порошков гораздо больше, чем натриевых того же самого модуля. Калиевые порошки могут быть получены в области модулей 2—3,5. Они отличаются высокой гигроскопичностью. Калиевые порошки, высушенные до более низкой влажности, чем 15—16% H_2O, заметно снижают качество получаемых из них жидких стекол. Поэтому усреднение состава порошков по влажности в производстве недопустимо.

Силикаты четвертичного аммония, как упоминалось, обладают высокой устойчивостью по отношению к любой агрегации, особенно силикаты тетраэтоксиаммония, которые практически при любых высоких модулях, вплоть до золей, сохраняют способность растворяться в воде после высушивания. Вследствие дороговизны силикаты четвертичного аммония используют для создания высокомодульных порошков, относящихся к полисиликатам, где удельный вес органической составляющей невелик.

Силикатам четвертичного аммония противопоказана высокотемпературная сушка, главным образом по причине их термической неустойчивости.

Таблица 37. **Кристаллические порошки силикатов, выпускаемые в США**

Вещество	Плотность, г/см^3	Силикат	Способ производства
$Na_2O \cdot SiO_2$	2,5	Ортосиликат натрия	
$Na_2O \cdot 2SiO_2$		Силикат натрия с модулем 0,66	Сплавление метасиликата натрия с каустической содой
$Na_2O \cdot SiO_2$	2,61	Метасиликат натрия	Охлаждение расплава
$Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$	1,75	Пентагидрат метасиликата натрия (тетрагидрат двузамещенного ортосиликата натрия)	Кристаллизация раствора стехиометрического состава при 72 °С

Таблица 38. **Порошки безводных стекол, выпускаемые в США**

Силикат	Силикатный модуль	$\frac{SiO_2}{R_2O}$, %	SiO_2, %	Размягчение (вязкость $<4 \cdot 10^7$ Пв) при t, °С	Текучесть (вязкость $<10^5$ Па) при t, °С
Na	3,30	3,22	75,7	655	840
Na	2,04	2,00	66,0	590	760
K	3,92	2,50	70,7	700	905

Таблица 39. **Гидратированные аморфные порошки силикатов, выпускаемые в США**

Силикат	Силикатный модуль $\frac{SiO_2}{M_2O}$	Массовое отношение $\frac{SiO_2}{M_2O}$, %	SiO_2, %	Na_2O или NR_4, %	H_2O, %
Na	3,30	3,22	61,8	19,2	18,5
Na	2,04	2,00	54,0	27,0	18,5
NR_4	15,6	4,3	66,5	28,4	5,0
NR_4	19,7	5,9	71,0	24,0	5,0

В заключение приведем, по данным [11], перечень коммерческих растворимых силикатов, производимых в США (табл. 37—39).

Выпускаемый ранее гидратированный силикат натрия производился по ТУ 6-18-161—82 под названием «метасиликат натрия». Он отвечает формуле $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета с серым оттенком, плавится при температуре 40 –80 °С, легко растворим в воде. Массовая доля Na_2O (общая щелочность в пересчете на Na_2O) в таком продукте составляет не менее 20,5; SiO_2 – более 19,0; Na_2CO_3 в пересчете на CO_2) — не более 1,2; полуторных оксидов $Al_2O_3+Fe_2O_3$) — не более 0,2. Общая влажность метасиликата натрия не должна превышать 59%. Основная область применения такого метасиликата натрия — производство синтетических моющих средств.

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА В СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.1. Области применения жидкого стекла

Как уже отмечалось выше, силикаты натрия и калия и их водные растворы (жидкие стекла) применяют по трем главным направлениям. Первое направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств, обусловливающих его использование в качестве связующего в составе композиционных материалов (рис. 69). Жидкие стекла применяются в качестве компонент цементов — гетерогенных систем, включающих наряду с растворами силикатов тонкодисперсные порошки. Порошки образуют с жидкими стеклами химически взаимодействующую композицию (цемент). В таких цементах жидкое стекло является жидкостью затворения порошковой части. Цементы на основе водорастворимых силикатов идут на изготовление композиционных материалов и покрытий различного назначения. Жидкие стекла используют также в качестве неорганического клея (связки-адгезива) — гомогенной системы, отвердевающей и проявляющей адгезионные свойства при ее обезвоживании и при взаимодействии с отвердителями (силикатизаторами), находящимися в твердом, жидком или газообразном состоянии. В последнем случае мы имеем дело с «отверждаемой связкой». В качестве «связки» или «отверждаемой связки» водорастворимые силикаты применяют как для изготовления композиционных материалов и покрытий, так и для склеивания (сборки) деталей и узлов агрегатов различного назначения.

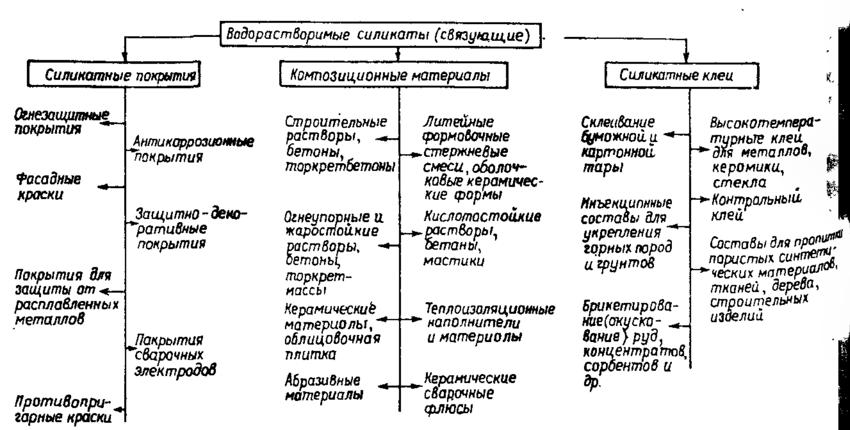


Рис. 69. Области применения водорастворимых силикатов в качестве связующего

Следует уточнить, что понимают под вяжущими свойствами идких стекол. Это уровень прочности искусственного камня, олученного при твердении цемента на основе жидкого стекла жидкое стекло+тонкодисперсные порошки+добавки различного азначения), или композиционного материала на основе жидкого екла или жидкого стекла с отвердителем. Вяжущие свойства идкого стекла отождествляют также со значением его адгезии подложкам различной природы. Применительно к жидкому еклу способ определения вяжущих свойств никак не стандартиован. Различные авторы приводят несопоставимые данные, полуенные в неидентичных условиях, что затрудняет их оценку и деает ее условной. Уровень вяжущих свойств жидкого стекла большой степени зависит от таких факторов, как условия тверения (температура, влажность, воздушная или водная среда), имическая активность твердых компонентов, смешиваемых с жидим стеклом в составе цемента или композиционного материала, ассовое соотношение жидкое стекло:твердые компоненты, способ ормования образца (литье, прессование), размер образца и т. д.

Рядом авторов установлено, что вяжущие свойства выше у натиевых жидких стекол, чем у калиевых (при близких характеристиах — плотности, модуле). Максимальный уровень вяжущих войств жидкого натриевого стекла характерен для значений сиикатного модуля в интервале 2,0—3,5. Для низкомодульных жидих стекол (<2) и высокомодульных (>3,5) характерно снижеие вяжущих свойств. Для калиевого жидкого стекла диапазон сиикатного модуля, соответствующий максимальным вяжущим войствам, сдвинут в сторону более высоких модулей — 2,5—4,0.

Исходя из классификации строительно-технических свойств роительных вяжущих веществ, жидкое стекло относят к «возшным вяжущим», поскольку искусственный камень на его основе водостоек — разупрочняется при хранении в воде. Однако спеальными приемами водостойкость такого камня может быть начительно повышена, прежде всего за счет правильного выбора твердителя, использования термического отверждения, введения обавок-модификаторов и т. д.

Водостойкость композиционных материалов на жидких стеклах ависит от значения силикатного модуля и заметно повышается ри превышении значения $SiO_2/Na_2O=3,3$. Дальнейшее повышеие модуля приводит к повышению водостойкости материала на снове щелочных силикатов, которая монотонно возрастает в обасти полисиликатов (при $n>4,0$), однако в этой области наблюается ослабление вяжущих свойств.

Достаточно однозначной является зависимость уровня вяжущих свойств от плотности раствора жидкого стекла: чем выше лотность раствора, тем выше прочность камня на его основе. тим обусловлено применение в ряде отраслей промышленности идкого стекла с максимальной величиной плотности (>1,5 г/см^3), ерхний предел которой определяется пределом вязкости жидких

стекол, при которой сохраняется их текучесть и возможность смешивания с твердыми тонкоизмельченными компонентами.

Для практического применения силикатов щелочных металлов, наряду с вяжущими свойствами, имеет значение также свойство, оцениваемое как липкость (клейкость) и характеризующее адгезионную прочность раствора к подложке сразу же после их контактирования до протекания процесса отвердевания связующего. Это свойство более выражено у натриевых жидких стекол, чем у калиевых, и характерно для высокоплотных концентрированных растворов.

Отличительной особенностью калиевых жидких стекол является неспособность иона калия к образованию кристаллогидратов, в частности с сульфат- и карбонат-ионами, что и определяет предпочтительность использования калиевых жидких стекол для формирования покрытий, работающих в атмосферных условиях. Для натриевых стекол в этих условиях характерно образование белых высолов, состоящих преимущественно из кристаллогидратов карбоната и сульфата натрия.

Второе направление предусматривает использование жидких стекол в качестве единственно доступного сырьевого источника растворимого кремнезема для получения таких продуктов, как золи и гели кремнекислоты, цеолиты, катализаторы. Поскольку основным приемом осаждения кремнезема из жидких стекол является их обработка кислотой, то с позиций снижения расхода кислоты, а также уменьшения количества образующихся при этом попутных солей — электролитов ($NaCl$, Na_2SO_4), которые необходимо утилизировать, целесообразно применение для этой цели высокомодульных жидких стекол с максимальной концентрацией.

Третье направление использования жидкого стекла основано на его химических свойствах — в частности, высокой щелочности и коллоидно-химических свойствах, которые определяют целесообразность применения жидких стекол в составе средств для химической чистки и моющих средств. Для этой цели пригодны низкомодульные растворы с силикатным модулем $<2{,}3$. Помимо высокой и стабильной щелочности, растворимые силикаты обеспечивают дефлокулирующий эффект.

Взаимосвязь различных свойств жидкого стекла и областей его применения рассмотрена в [33].

Наиболее крупным потребителем жидкого стекла является машиностроительное производство. В машиностроении жидкое стекло применяют в качестве связующего для изготовления форм и стержней, в основном при литье черных металлов в разовые песчаные формы. В машиностроении жидкое стекло применяется также для точного литья по выплавляемым моделям, в составе экзотермических смесей и в качестве связующего для приготовления противопригарных красок.

С машиностроением и переработкой металлопроката связано также использование стекла в производстве штучных сварочных

ектродов, а также керамических флюсов для дуговой электросварки. Ориентировочно одна треть производимого в стране растворимого силиката натрия потребляется машиностроением.

Вторым крупным потребителем растворимого стекла является ллюлозно-бумажная промышленность, где жидкое стекло применяют для пропитки бумажной массы, а также в качестве клея я тарного картона и гофрокоробов. Для усиления клеящих ойств жидких стекол их модифицируют введением добавок сахара, фосфатов, боратов, изоцианатов. На такой основе изготовляют кже клеи для склеивания древесины.

Следующая большая группа потребителей растворимого стекла носится к химической и нефтехимической промышленности — о выпуск исходного компонента для производства катализаторов екинга нефти, белой сажи, цеолитов, золя кремнекислоты, силигеля, синтетических моющих средств.

Традиционным потребителем жидкого стекла является лакоасочная промышленность, где жидкое стекло выступает в качестве пленкообразователя в составе силикатных красок (типа асадных), антикоррозионных грунтов (цинкнаполненных), обеспечивающих протекторный механизм защиты металла, негорючих асок и др.

Важной областью использования жидкого стекла является роительная индустрия, где жидкое стекло применяют для производства бетонных конструкций и изделий, для укрепления грунв при строительстве дорог, аэродромных покрытий, оснований д фундаменты, в частности в составе инъекционных растворов. В обзоре [33] сообщается об использовании растворимых силикатов для получения противопожарного стекла. Такое стекло стоит из многих слоев обычного оконного стекла, проклеенных идким стеклом.

Применяют жидкое стекло также в огнеупорной промышленности для производства жаростойких и огнеупорных бетонов, в ставе растворов для огнеупорной кладки, торкретмасс.

Эффективно жидкое стекло в производстве кислотоупорных тонов и растворов, а также кислотоупорных замазок для кладки учной кислотоупорной керамики. Главный потребитель кислотоорных монолитных материалов — целлюлозно-бумажная промышленность, где материалы такого типа служат для футеровки тлов для варки целлюлозы.

Перспективно использование жидкого стекла в качестве свяющего для окускования (окатывания, брикетирования) тонкоспeрсных продуктов горно-химических комбинатов. Тонкодисрсные (пылевидные) продукты — результат обогащения бедных д или их гидрохимической переработки. Без окускования таких атериалов их дальнейшая переработка становится невозможной.

Применение жидкого стекла в промышленности также связано тбелкой и окраской тканей, с производством метлахской плитки, качестве разжижителя шликеров и т. д. Новые виды промыш-

ленных водорастворимых силикатов (полисиликаты, силикаты органических оснований) имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными жидкими стеклами, что расширяет технические возможности этого класса соединений и является основой для получения нового уровня свойств. Это относится прежде всего к силикатам четвертичного аммония, которые используются в качестве пленкообразователя для антикоррозионных покрытий, термостойких и огнеупорных покрытий и композиционных материалов, материалов для литейных форм. Перспективны литиевые жидкие стекла, в частности для получения цинкнаполненных антикоррозионных покрытий.

Полные обзоры областей практического использования жидких стекол, сделанные в начале 50-х гг. Вейлом [13] и Григорьевым и Матвеевым [28], не потеряли своего значения до настоящего времени, современные сведения по этому вопросу содержатся в [11, 33]. Некоторые области применения растворимых силикатов в промышленности и строительстве рассмотрены ниже.

5.2. Лакокрасочные материалы и покрытия

В общем виде под силикатными красками следует понимать суспензию наполнителей, отвердителей (силикатизаторов) и пигментов в водных растворах водорастворимых силикатов, в частности жидких стекол.

Применение жидкого стекла в качестве пленкообразователя для производства лакокрасочных материалов основано на его способности при отверждении химическими реагентами (отвердителями-силикатизаторами) или за счет термообработки образовывать прочное водостойкое покрытие, обладающее необходимыми техническими свойствами (атмосферостойкостью, химической стойкостью и др.). Эффективность использования жидкого стекла обусловлена также недефицитностью и дешевизной исходных материалов, их негорючестью, нетоксичностью, наличием реальной промышленной базы (большим объемом промышленного производства).

Кроме того, силикатные пленкообразователи высвобождают из сферы применения соответствующее количество синтетических высокомолекулярных соединений, производство которых связано с источниками сырья (нефть, природный газ), имеющими конечные, ограниченные запасы. В настоящее время имеются значительные трудности в обеспечении органическим сырьем производства лакокрасочных материалов по традиционным рецептурам. Вышеизложенное составляет серьезную предпосылку для ревизии существующего положения и тенденций развития силикатных лакокрасочных материалов, а также разработки силикатных материалов нового поколения, основанных на современных достижениях химии неорганических полимеров [34, 35].

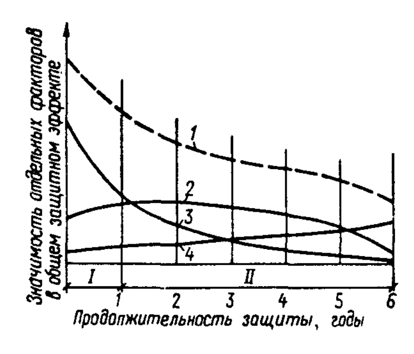


Рис. 70. Условная модель влияния различных факторов на обеспечение противокоррозионной защиты стали цинксиликатным покрытием во времени (по В. А. Орлову)
1 — общий уровень защиты; *2* — ингибиторный механизм; *3* — электрохимический механизм; *4* — гидроизолирующий эффект; *I* — первый период защиты; *II* — второй период защиты

Основными видами силикатных лакокрасочных материалов, имеющих долголетний опыт применения, являются два вида силикатных красок — фасадная силикатная краска и цинкнаполненные краски для противокоррозионной защиты металла – крупногабаритных конструкций, работающих в атмосферных условиях, в зонах периодического воздействия коррозионной среды, в нефтепродуктах, растворителях и т. д.

Существуют несколько модификаций таких красок, общее для них — приготовление суспензии в жидком стекле порошка металлического цинка, который обеспечивает преимущественный механизм протекторной (электрохимической) защиты стали от коррозии. При попадании цинксиликатного покрытия в коррозионную среду сразу же устанавливается электродный потенциал системы, равный потенциалу цинка. Защита осуществляется благодаря катодной поляризации, полностью подавляющей локальный ток коррозии подложки. Электрохимическая защита уже в первом периоде обеспечивается меньшим током благодаря наличию на подложке ряда химических соединений, являющихся пассиваторами (ингибиторами) коррозии, как например $CaCO_3$, $Na_2O \cdot nSiO_2$, $NaOH$, Fe_2SiO_4, $Zn(OH)_2$ и др. Вследствие поляризационных явлений и роста омического сопротивления пары $Zn_{(A)}—Fe_{(K)}$ роль электрохимического фактора в защитном эффекте уменьшается. Во втором периоде [29], когда потенциал системы становится положительнее потенциала анодных участков подложки, превалирующую роль начинает играть ингибирующий эффект защитного слоя, сформированного в первом периоде. Длительная защита от коррозии цинксиликатных покрытий объясняется, таким образом, одновременным действием электрохимического, ингибиторного и гидроизолирующего эффекта (рис. 70).

Примерами цинксиликатных красок могут служить краски «Силикацинк-2», «ВЖС-41». Краска «Силикацинк-2» предназначена для защиты от коррозии стальных поверхностей при эксплуатации в атмосфере, морской, пресной воде и в нефтепродуктах. Краска является трехупаковочной композицией, состоящей из высокомодульного натриевого жидкого стекла (связующего) — 18%, цинкового порошка (активный наполнитель) — 72%, водно-

го раствора диэтиленгликоля — 9,5% и фосфорнокислого кальция однозамещенного или монокальцийфосфата кормового — 0,5% (отвердитель). Краска готовится путем смешения жидкого стекла с модулем 4,0—4,5 и плотностью 1,18—1,19 г/см^3 с цинковым порошком. Один слой наносят на металлическую поверхность, высушивают в течение 24 ч и затем отверждают одноразовым окунанием в водный раствор отвердителя.

Краска «ВЖС-41» отличается от «Силикацинк-2» видом жидкого стекла (калиевое вместо натриевого), меньшим содержанием металлического цинка, типом отвердителя и способом отверждения, наличием в составе алюминиевой пудры. Перспективно для производства цинкнаполненных силикатных покрытий применение в качестве связующего литийсиликатных растворов, которые при сушке в нормальных условиях образуют труднорастворимые пленки.

Разработка цинкнаполненных силикатных материалов для антикоррозионной защиты металла является ведушим направлением в области силикатных красок за рубежом. Однако простая композиция: силикат щелочного металла цинковый порошок, используется ограниченно из-за ряда недостатков, к которым относятся невысокая водостойкость, низкая жизнеспособность, необходимость тщательной подготовки поверхности и др. Поэтому большое внимание уделяется цинксиликатным покрытиям, модифицированным различными добавками, позволяющими улучшить физико-механические, адгезионные и другие свойства покрытий.

Высокий уровень свойств цинксиликатных лакокрасочных материалов, по зарубежным данным, зафиксирован для составов на основе силикатов четвертичного аммония, которые используются, в частности, в системе лакокрасочных покрытий для стальных резервуаров, применяемых на кораблях для топлива и балласта соленой воды, а также для наружной поверхности кораблей.

Второе традиционное направление в области лакокрасочных материалов на основе жидких стекол представлено разработкой составов, технологии и применения силикатных фасадных красок, предназначенных для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений, т. е. для окраски кирпичных, бетонных и оштукатуренных поверхностей. Такие краски представляют собой суспензию сухой пигментной части, состоящей из щелочестойких пигментов и наполнителей (сепарированного мела и талька), силикатизаторов (отвердителей) в виде оксида цинка (сухих цинковых белил) или бората кальция в водном растворе высокомодульного силиката калия (калиевого жидкого стекла). Краска является двухупаковочной и комплектуется сухой пигментной частью и калиевым жидким стеклом в соотношении 1:1 по массе.

В соответствии с ГОСТ 18958—73 выпускается два вида (марки) красок: — с использованием в качестве силикатизатора в составе сухой пигментной части сухих цинковых белил (марка А) и с использованием в качестве силикатизатора бората кальция. Краски выпускаются пяти цветов: белая, желтая, красная, розовая и светло-серая. Тонкость помола сухой пигментной части не должна превышать 3% остатка на сите № 02, содержание оксида цинка — не менее 15%. Жидкое калиевое стекло применяется с плотностью 1,3 г/см^3, силикатным модулем 2,5—4,0 и вязкостью по воронке ВЗ-246 с соплом 4 мм не более 25 с. Готовая к применению краска должна характеризоваться укрывистостью 400—650 г/м^2, периодом силикатизации до 8 ч и вязкостью (по воронке ВЗ-246) — в пределах 14,0—16,0 с. Гарантийным сроком хранения краски (пигментной части и жидкого калиевого стекла) является один год с момента ее изготовления.

Для получения силикатной краски, по данным Е. А. Климановой, Ю. А. Барщевского, И. Я. Жилкина [36], применяют щелочестойкие пигменты: охру, железный сурик, мумию, окись хрома, ультрамарин и окись цинка. Жидкое стекло разбавляют до плотности 1,14—1,18 г/см^3. Компоненты краски смешивают в течение 30—40 мин в шаровой мельнице совместно с требуемым количеством жидкого стекла. Готовую краску процеживают через сито № 03, разливают в металлические бидоны и доставляют на объекты, где используют в течение 12—24 ч.

Расход материалов, кг на 1 т краски: мел — 250, сухие цинковые белила — 85, технический тальк — 85, пигмент — 80, стекло калиевое (на сухой силикат) — 100, вода — 400.

Составы пигментной части красок, по [36], следующие:

1. Мел — 40; тальк — 15; цинковые белила — 15; песок молотый — 5; пигмент красный — 25.
2. Окись хрома — 16; мел — 54; цинковые белила — 15; тальк — 15.
3. Кирпич молотый — 13; тальк — 15; цинковые белила — 15; мел — 57.
4. Охра — 12; мел — 58; шлак — 15; тальк — 15.

На основе разработанных составов авторы [36] предложили силикатные краски с бактерицидными свойствами (с содержанием в сухой пигментной части 1% пентахлорфенолята натрия), а также светящиеся краски, содержащие люминофоры.

Изучение строительно-технических свойств силикатных фасадных красок позволило установить высокую атмосферостойкость силикатных красок в районах с относительно небольшим количеством осадков. В районах с холодным влажным климатом атмосферостойкость снижается. Максимальная водостойкость была установлена для красок, процесс сушки которых проходил в естественных условиях при температуре 20—25 °С в течение 20 сут или при 150—200 °С в течение 2 ч. Положительным качеством фасадных силикатных красок является их воздухопроницаемость.

В качестве примера силикатной краски, следует привести краску для декоративной отделки асбестоцементных листов, разработанную в бывшем НИИППроектасбестцементе. Сухая пиг-

ментная часть краски включает кварцевый песок, окись цинка, двуокись титана и окись хрома. Краска приготовляется совместным помолом компонентов с калиевым жидким стеклом в шаровой мельнице. Готовая краска характеризуется вязкостью 15—20 с по вискозиметру-воронке с соплом 4 мм ВЗ-246. Асбестоцементные листы перед окрашиванием подвергают сушке и прогреву при температуре 200 °С.

Приведенные лакокрасочные материалы с использованием в качестве связующего (пленкообразователя) традиционного растворимого стекла в течение долгого времени в основном исчерпывали номенклатуру силикатных красок, освоенных в промышленных масштабах и применявшихся на практике.

Необходимость решения неотложных задач по разработке и внедрению в практику новых неорганически нетоксичных и недефицитных лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металла и декоративно-защитных покрытий строительных материалов потребовала новых подходов к созданию силикатных красок. Эти принципы состоят в следующем.

1. Главный компонент силикатных красок — жидкое стекло — рассматривалось как практически неизменный компонент с постоянным уровнем свойств. В красках нового поколения жидкое стекло выступает как частный представитель целой серии водорастворимых силикатов, которые могут быть использованы для создания силикатных красок.

Эта серия водорастворимых силикатов включает как истинные, так и коллоидные водные растворы щелочных силикатов общей формулы $R_2O \cdot nSiO_2$, где R_2O — оксид щелочных металлов или четвертичного аммония, а n находится в широком интервале значений от 2 до 100 и выше.

Таким образом, в сферу силикатных красок, наряду с традиционным жидким стеклом, включается целая гамма новых для силикатных лакокрасочных материалов связующих (пленкообразователей), таких как полисиликаты, золи кремнезема, силикаты четвертичного аммония (п. 2.5; 2.6). Так, например, установлено, что лакокрасочные составы на основе силикатов четвертичного аммония превосходят составы на основе калиевого жидкого стекла по жизнеспособности, водостойкости и физико-механическим характеристикам.

2. Связующее (пленкообразователь) для силикатных красок разрабатывается в виде поликомпонентной системы, включающей, наряду с водным раствором силиката, специальные добавки — отвердители, относящиеся к одному из шести классов химических соединений [37]. Обоснование и выбор состава силикатного пленкообразователя осуществляется исходя из необходимости целенаправленного воздействия на механизм и кинетику отвердевания вяжущей силикатной системы и формирования требуемого уровня технических свойств пленки. Такой общий подход позволяет предложить большую гамму новых отвердителей, обеспечивающих

широкий диапазон свойств покрытий. Отвердители могут быть использованы как в виде порошков (паст), так и водных и неводных растворов (жидкие отвердители). При этом для каждого вида силикатного связующего (пленкообразователя) требуется подбор специфического отвердителя.

3. Выбор наполнителей и пигментов для силикатных лакокрасочных материалов нового поколения осуществляется исходя из соотношения химической активности наполнителя и водного раствора щелочных силикатов, на основе изучения взаимодействия наполнителя и связующего, тонкой структуры наполнителя и состава продуктов фазовых превращений на его поверхности. Таким образом, наполнитель и пигмент подбираются в соответствии со свойствами связующего — «под связующее». Такой подход позволяет вовлечь в сферу силикатных лакокрасочных материалов серию нетрадиционных наполнителей и пигментов, ранее не применявшихся в промышленности лакокрасочных материалов. Наполнители и пигменты выступают при этом в роли активных веществ с широким диапазоном химической активности по отношению к связующему — от практически инертных и малоактивных до высокоактивных. В качестве наполнителей можно использовать различные горные породы вулканического и осадочного происхождения, большую группу попутных продуктов и отходов производства и т. д. Применение таких нетрадиционных веществ обеспечивает также высокие технико-экономические показатели силикатной краски.

4. Оптимизация состава силикатных лакокрасочных материалов должна базироваться на модифицировании водного силикатного связующего — выведении его на грань стабильности (при сохранении агрегативной устойчивости) за счет введения добавок — модификаторов неорганической или органической природы. Добавки можно вводить в состав связующего в ходе его производства (например, при растворении силикат-глыбы) и при приготовлении краски. Результатом модифицирования является изменение физико-химической природы связующего, продуктов его отвердевания, а также свойств покрытия. Наряду с этим модифицированием, которое является «химическим модифицированием», возможно также «механическое модифицирование», при котором добавка-модификатор слабо взаимодействует со связующим, но благодаря специфике своих свойств влияет на свойства покрытия в целом. К таким покрытиям относятся, например, покрытия на основе дисперсионных силикатных красок, включающие синтетическую дисперсию искусственных смол в воде.

Модифицирование калиевого жидкого стекла ионами алюминия привело к созданию калиевой алюмосиликатной связки — вязких растворов калиевых алюмосиликатов высокой стабильности, с адгезионными и пленкообразующими свойствами, с массовой долей Al_2O_3 до 10%. На основе такого связующего разработан лакокрасочный материал, включающий (%): калийалюмосиликат-

ную связку (плотностью 1,2 г/см^3) — 60—70, феррохромовый шлак — 4—9, мел 7—10; аэросил 1—3, молотую слюду 4—14. Покрытия по силикатному кирпичу, асбестоцементу, древесине показали высокий уровень свойств: атмосферостойкость — 50 циклов, морозостойкость — 25 циклов, адгезия — 2,5 МПа; высокие огнезащитные свойства.

Из силикатных красок следует назвать грунтовку ВЖС-0235 [38]. Грунтовка предназначена для антикоррозионной защиты при межоперационном хранении металлических конструкций в мостостроении, гражданском и промышленном строительстве и для антикоррозионной защиты соединительных деталей трубопроводов. Грунтовка не оказывает вредного влияния на качество сварного шва, не требуется ее удаления с поверхности перед проведением сварки и резки металла. Она представляет собой дисперсию пигментов в калиевом жидком стекле модуля свыше 3,2 с использованием в качестве отвердителя силикатного стекла волластонитового состава ($CaO:SiO_2=1:1$). Покрытие на основе грунтовки ВЖС-0235 сохраняет защитные свойства в зависимости от толщины покрытия в течение 3—6 мес в атмосферных условиях. Грунтовка не содержит пожаровзрывоопасных, а также токсичных веществ.

Большие успехи в создании силикатных красок нового уровня свойств связаны с разработкой органосиликатных пленкообразователей на основе композиций, включающих органические водорастворимые полимеры и воднодисперсионные системы.

Наибольшие успехи в этой области были достигнуты при разработке красок строительного назначения, в том числе фасадных.

Как известно, силикатные строительные краски имеют ряд недостатков. К недостаткам таких красок относится прежде всего их неравномерная впитываемость в окрашиваемую поверхность, что приводит к дефекту, который называют «пятнистостью» фасадов. В ряде случаев может наблюдаться «отмеливание» окрашенной поверхности, а также такой дефект, как плохой розлив краски, связанный с недостатками ее реологических свойств. Преодоление этих возможных дефектов силикатных красок при их использовании достаточно трудоемко и требует специальных мероприятий по тщательной подготовке окрашиваемой поверхности, ее грунтованию и шпатлеванию.

Опыт мировой лакокрасочной промышленности показывает целесообразность улучшения свойств строительных силикатных красок по пути перехода к производству так называемых дисперсионных силикатных красок, содержащих в своем составе дисперсии полимеров различной природы в количестве, как правило, не превышающем 5% по массе, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ). Наиболее часто в качестве дисперсий полимеров для производства дисперсионных силикатных красок используют акрилатные, стирол-акрилатные или стирол-бутадиеновые латексы.

Таким образом, зарубежные фирмы наряду с силикатными красками выпускают дисперсионные силикатные краски, характеризующиеся высокими реологическими свойствами, а также хорошими эксплуатационными характеристиками. Принципиальным отличием таких красок от широко распространенных водно-эмульсионных (водно-дисперсионных) красок является низкое (в 4—5 раз ниже) содержание органических полимеров, что значительно снижает затраты на производство краски и делает ее конкурентоспособной.

Производство таких красок предусмотрено, например, стандартом Германии (DIN 18363) и осуществлено в промышленных масштабах во многих странах Европы (Германии, Финляндии, Франции и др.).

Дисперсионные силикатные краски, выгодно отличаясь по многим показателям от силикатных красок, не содержащих дисперсий полимеров, характеризуются некоторым снижением паропроницаемости покрытий. Тем не менее паропроницаемость таких красок значительно превосходит паропроницаемость распространенных неводных строительных красок на органических связующих.

Дисперсионные силикатные краски предназначены в основном для нанесения на минеральные подложки — цементный бетон, цементную и цементно-известковую штукатурку, силикатный и керамический кирпич, натуральный камень (известняки, кварциты), строительные материалы из промышленных отходов (шлаков, зол) и т. д. Такие краски применяют как для окрашивания новых поверхностей, так и для ремонта и восстановления (реставрации) старых минеральных поверхностей.

Поверхности, покрытые дисперсионными силикатными красками, имеют естественный камнеподобный вид. Окрашенная поверхность — матовая. Сформировавшееся на основе дисперсионной силикатной краски микропористое покрытие обеспечивает высокие эксплуатационные свойства: высокую адгезию покрытия к подложке, высокую прочность самого покрытия, сопротивление истиранию, а также атмосферным влияниям. Это касается также такого свойства, как паропроницаемость покрытия, обеспечивающая возможность быстрого удаления водяных паров из помещения без их конденсации внутри помещения.

Водонепроницаемость таких красок достаточна для выполнения ими функции защиты от дождя. Краска водой не смывается и не образует пузырей.

Преимущественно минеральная природа дисперсионных силикатных красок обеспечивает их устойчивость к ультрафиолетовому облучению, устойчивость к поглощению грязи и пыли, а также к прорастанию микроорганизмов.

Дисперсионные силикатные краски являются многокомпонентными системами (содержат 10 и более компонентов). Краски включают: жидкое стекло — высокомодульное калиевое, иногда

натриевое стекло с n=3—4; дисперсию органических полимеро наполнители — кальцит, алюмосиликаты; TiO_2 (рутил); пигменты, а также диспергирующие агенты, стабилизаторы силикатного связующего — поверхностно-активные вещества, противовспени-ватели, загустители суспензий, функциональные добавки и т. д.

Технология дисперсионных силикатных красок включает при-готовление силикатного связующего, его стабилизацию, диспер-гацию наполнителей и пигментов в связующем в присутстви диспергирующих и загущающих компонентов, а также смешени компонентов краски.

В России производство строительных дисперсионных силикат-ных красок типа «Силакра» на основе собственных научных раз-работок организовано в Санкт-Петербурге на производственно-научном предприятии «Топаз».

Дисперсионные силикатные краски такого типа являются крас-ками нового поколения, отличающимися по составу и свойствам от известных силикатных красок (ГОСТ 18958—73). Краски представляют собой дисперсии полимеров, функциональных доба-вок, наполнителей и пигментов широкой цветовой гаммы в вод-ных растворах жидких стекол. Краска наносится на минеральные поверхности (цемент, бетон, керамический или силикатный кирпич, штукатурку и др.) обычными способами — кистью, валиком, краскопультом.

Дисперсионные силикатные краски являются экологически чистыми красками. Они обладают рядом преимуществ по сравне-нию с распространенными строительными красками. Так, по срав-нению с водно-эмульсионными краски типа «Силакра» обладают большей атмосферностью, что позволяет использовать их в ка-честве фасадных красок. Кроме того, они обладают большей стойкостью к пониженной температуре, более высокой паро-проницаемостью и проницаемостью для углекислого газа, что делает их предпочтительными для окраски жилья. По сравнению с силикатными красками, не содержащими дисперсий полимеров, дисперсионные силикатные краски характеризуются более высо-кими малярными свойствами, большей укрывистостью, простотой нанесения на окрашиваемую поверхность.

Краски обладают высокими потребительскими свойствами: являются водоразбавляемыми, не имеют запаха, не содержат вредных веществ, пожаробезопасны, характеризуются низким рас-ходом при окраске, быстрым высыханием.

На основе жидкого стекла «Топаз» выпускает следующие виды отделочных материалов:

1. Отделочные материалы для фасадов зданий

Краска «Силакра-2» (фасадная) — водно-дисперсионная строительная сили-катная краска для наружных минеральных поверхностей (цементный бетон, штукатурка, кирпич и др.);

Грунтовка «Силакра-02» (фасадная) — **дисперсионная силикатная грунтовка** минеральным поверхностям, в том числе ранее окрашенным минеральными асками и красками типа ПХВ;

Разбавитель «Силакра-1» — **дисперсионный силикатный разбавитель** для фа-дной краски «Силакра-2»; может быть использован также для закрепления арой непрочной поверхности (штукатурки);

Отделочный состав типа «шагрень» — **высоконаполненный водно-дисперсион-**й состав для нанесения механизированным способом на фасады зданий для рмирования защитно-декоративной поверхности типа «шагрень».

2. Краски и материалы для внутренних помещений

«Силакра-4» — водно-дисперсионная строительная краска для внутренних бот по минеральным поверхностям, в том числе для окраски потолков;

Шпатлевка «Силакра» — строительная шпатлевка для выравнивания окра-енной поверхности (по минеральным поверхностям);

«Силакра-текс» — водно-дисперсионный состав для наружного и внутреннего рашивания ранее неокрашенных деревянных поверхностей с целью обеспечения щитного действия против разрушения древесины, а также для декоративной делки.

3. Краски для огнезащиты строительных конструкций

Краска «Силикат-О» — водная силикатная краска для огнезащиты деревян-ых конструкций (перевод древесины в трудносгораемое состояние);

Грунтовка «Силикат-1» — водная силикатная грунтовка для деревянных верхностей под краску «Силикат-О»;

Огнезащитный состав «Породол» — огнезащитный минерально-силикатный став для защиты металлических конструкций от пожара, обеспечивающий ел огнестойкости 0,75—2 ч.

5.3. Жидкое стекло в литейном производстве

Использование в литейном производстве нетоксичных легко-ыбиваемых смесей на неорганических связующих, среди которых лавная роль принадлежит жидкому стеклу, связано с возмож-остью достижения требуемых технических свойств форм и стерж-ей, недефицитностью и дешевизной жидкого стекла, его неток-ичностью. Жидкое стекло в литейном производстве применяют основном в качестве связующего в составе форм и стержней для едущего технологического процесса — литья в разовые формы, также для приготовления противопригарных красок и для литья о выплавляемым моделям.

Для различных формовочных смесей применяют натриевое идкое стекло следующих характеристик:

высокомодульное жидкое стекло с силикатным модулем n= =2,7—3,0 и выше для смесей ЖСС, плотность стекла 1400—420 кг/м^3;

среднемодульное жидкое стекло с силикатным модулем n= =2,5—2,7, плотностью 1480—1520 кг/м^3 для стержневых смесей о CO_2-процессу;

низкомодульное жидкое стекло с силикатным модулем n= =2,15—2,30, плотностью 1480—1520 кг/м^3 для формовочных сме-ей типа ФБС.

Процесс отвердевания жидкого стекла сопровождается проявлением адгезионных свойств к огнеупорному наполнителю (кварцевый песок или другие огнеупорные пески) и может осуществляться при естественном (на воздухе) или искусственном (нагревом, продувкой теплого воздуха) высушивании смеси либо за счет использования специальных химических добавок — отвердителей жидкого стекла. Однако естественная или искусственная (тепловая) сушка жидкостекольных смесей имеет ограниченное применение вследствие низкой производительности труда и нетехнологичности, больших затрат топлива и электроэнергии.

Основной способ применения жидкого стекла в литейном производстве предусматривает искусственное отверждение жидкостекольных смесей газообразными, твердыми или жидкими отвердителями. Химическая классификация добавок-отвердителей жидкого стекла приведена в [39], процессы формирования конгломерата рассмотрены в [40], вопросы формирования жидкостекольных смесей с применением различного вида отвердителей — в [41, 43].

Для отверждения жидкого стекла газообразным отвердителем в литейном производстве разработан так называемый «CO_2-процесс», где в качестве химического реагента - отвердителя используют углекислый газ. Состав смесей по CO_2-процессу (в массовых долях): огнеупорный наполнитель — 100, жидкое стекло — 6,5—9, раствор едкого натрия — 0,6 - 1, а также шамот, глину (3—6). При продувке смеси углекислым газом химические процессы, приводящие к отвердеванию смеси, могут быть сведены к образованию геля кремнекислоты, соды и гидросиликатов натрия по условной схеме:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2O \cdot pSiO_2 \cdot aq + SiO_2 \cdot aq + Na_2CO_3.$$

Проявление вяжущих свойств в такой системе связано с адгезионно-когезионными свойствами геля кремнекислоты и гидросиликатов натрия переменного состава.

Отверждение жидкого стекла твердыми и жидкими отвердителями используется в жидкоподвижных самотвердеющих смесях (ЖСС), пластичных самотвердеющих (ПСС) и холоднотвердеющих смесях (ХТС). Среди большой группы возможных твердых порошкообразных отвердителей наибольшее применение нашли промышленные отходы на основе двухкальциевого силиката — феррохромовый шлак и нефелиновый шлам. Процесс этого типа отвечает условной схеме:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + H_2O \rightarrow CaO \cdot mSiO_2 \cdot aq + SiO_2 \cdot aq + \\ + (Ca, Na_2)O \cdot SiO_2 \cdot aq.$$

Продуктами твердения в этом случае являются гель кремнезема, низкоосновные гидросиликаты кальция и натриево-кальциевые гидросиликаты.

В качестве твердых (порошкообразных) отвердителей жидкого стекла в литейном производстве применяются также гипс, портландцемент, ферросилиций, алюминат кальция, сульфат магния и др.

В последнее время находят все большее распространение жидкостекольные смеси с использованием жидких отвердителей, например сложных эфиров. Применение жидких отвердителей позволяет снизить содержание жидкого стекла в смеси с 6—8% для смесей, отверждаемых CO_2 и твердыми отвердителями, до 3,5—%, что позволяет улучшить выбивку смеси из отливок. Кроме того, использование жидких отвердителей более технологично, позволяет увеличить скорость твердения смеси в оснастке, повысить прочность смеси, улучшить ее регенерируемость. Наиболее часто в качестве жидкого отвердителя в жидкостекольных смесях применяют эфиры этиленгликоля, глицерина и уксусной кислоты, например диацетин, этиленгликольдиацетат, а также пропиленкарбонат.

Общая схема отверждения жидкого стекла отвердителями такого типа следующая:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + R{-}C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O \\ \diagdown OR'\end{smallmatrix} + H_2O \rightarrow Na_2O \cdot mSiO_2 \cdot aq + \\ + SiO_2 \cdot aq + R{-}C\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O \\ \diagdown ONa\end{smallmatrix} + R'OH.$$

Этот процесс происходит в несколько этапов и включает гидролиз сложного эфира с образованием кислоты и спирта. Выделяющаяся при гидролизе кислота и является тем активным агентом, который реагирует с раствором щелочных силикатов. В приведенном уравнении R и R′ — органические радикалы, n — модуль исходного щелочно-силикатного раствора, m — модуль гидросиликата натрия. Продуктами твердения жидкого стекла в присутствии жидких отвердителей, обеспечивающими необходимый уровень адгезионных свойств, служат, как и в случае применения других типов отвердителей, гидросиликаты натрия переменного состава и гель кремнекислоты. Специфика этого процесса связана в основном с организацией конкретных условий фазовых взаимодействий в системе отвердитель — жидкое стекло. Промышленный выпуск и применение жидких отвердителей, например моно- и диацетатгликоля, реальны.

Составы и свойства некоторых жидкостекольных формовочных смесей, по данным разных авторов, приведены в табл. 40.

В настоящее время принято оценивать используемое связующее с позиций легкой выбивки смеси, т. е. обеспечения возможности снижения остаточной прочности стержней и форм в широком интервале температур нагрева (200—1200 °С), поскольку именно эта операция (выбивка) в литейных цехах наиболее трудоемка и требует повышения производительности труда, являясь «узким» местом технологического процесса.

Таблица 40. **Состав и свойства жидкостекольных формовочных смесей**

Смесь	Состав смеси, масс. ч.	Отвердитель	Свойства смеси			
			Живучесть, мин	Прочность, МПа		
				1 ч	3 ч	24 ч
1. Жидкая самотвердеющая смесь ЖСС	Кварцевый песок 95—97; феррохромовый шлак 3—5; жидкое стекло 6—7; ПАВ—0,1—0,5	Твердый	3—20	0,2—0,5	0,5—0,8	0,8—1,3
2. Самотвердеющая	Кварцевый песок 96,5—97; жидкое стекло 3—3,5; отвердитель	Жидкий	4—12	1,0—1,5	—	3,5—4,0
3. Смесь по CO_2-процессу	Кварцевый песок 100; жидкое стекло 6—6,5; NaOH 0,6—1,0	Газообразный (CO_2)	—	После продувки 0,4—0,6 (на срез)	—	—
4. Самотвердеющая	Кварцевый песок 96—98; нефелиновый шлам 2—4; жидкое стекло 7,5; NaOH — 0,6	Твердый	15—30	0,2—0,5	0,3—0,7	0,4—1,0
5. Смесь с тепловой сушкой	Кварцевый песок 92; глина 8; жидкое стекло 5; NaOH — 1	—	—	После сушки 5—8 (на разрыв)	—	—

Причина плохой выбивки отливки из формы определяется физико-химическим взаимодействием связующего с огнеупорным наполнителем, приводящим к образованию конгломерата, сохраняющего высокую прочность охлажденной формы после заливки металла.

При оценке высокотемпературного взаимодействия связующее — огнеупорный наполнитель (чаще всего кварц), безусловно, нужно учитывать физико-химическое взаимодействие связующего с кварцем, особенно на границе раздела фаз. Из-за крупного размера зерен кварца и кратковременного воздействия высоких температур рассматриваемая система далека от равновесия, и процессы высокотемпературного превращения собственно связующего превалируют над процессами высокотемпературного взаимодействия связующего с кварцем. Так, например, если рассматривать систему жидкое стекло — кварц как равновесную, то при содержании в смеси 6% жидкого стекла (формула $Na_2O \cdot 3SiO_2$) теоретическая температура ликвидуса составит 1710 °С, тогда как температура плавления собственно связующего 850 °С. Существенное взаимодействие в этой системе между жидким стеклом и кварцем привело бы к повышению огнеупорности смеси и улучшению выбивки.

Основным способом улучшения выбиваемости жидкостекольных формовочных смесей является снижение содержания жидкого стекла в смеси. Опыт литейного производства показывает, что улучшение выбиваемости таких смесей становится заметным при снижении массовой доли жидкого стекла в смеси от 6—8 до 3% и менее. Такое снижение содержания связующего в смеси без ухудшения ее прочностных свойств возможно при условии повышения вяжущих свойств связующего или разработке новых вяжущих композиций на его основе. При низком содержании связующего даже крайне неблагоприятные свойства самого связующего (например, низкая температура плавления или интенсивное твердофазное спекание с кварцем) не могут перевести смесь в разряд трудновыбиваемых вследствие небольшой концентрации нежелательных контактов кварц — связующее. В этих условиях сохраняются основные ценные свойства кварцевого песка — высокая огнеупорность, низкая спекаемость вплоть до температур заливки металла. Кроме проявления высоких значений вяжущих свойств (прочности), необходимо обеспечить также быстрое нарастание прочности — получение конечного значения прочности за короткое время.

Основными путями снижения содержания жидкого стекла в литейных смесях являются:

повышение стабильности состава и свойств (в первую очередь вязкости) жидкого стекла;

повышение качества формовочных песков, прежде всего с позиций содержания пылевидных фракций;

применение модифицированных жидких стекол за счет введения добавок как органической, так и неорганической природы при выведении системы на «грань стабильности», но в пределах агрегативной устойчивости стекла; добавка-модификатор может вводиться как при варке (растворении) стекла [44], так и в уже готовое стекло [42];

разработка высокоактивных вяжущих композиций в системе «жидкое стекло — добавка» с использованием как твердых, так и жидких отвердителей;

применение специальных приемов активации поверхности зерен кварцевого песка, обеспечивающих проявление высокопрочных адгезионных контактов на границе «жидкое стекло — кварц»;

оптимизация технологических приемов приготовления смесей с позиций обеспечения полного и своевременного взаимодействия компонентов смеси (последовательность введения компонентов, способ введения и др.); совершенствование агрегатов, обеспечивающих тщательное смешение компонентов смеси при низком содержании жидкого стекла и низкой влажности смеси.

Таким образом, снижение содержания жидкого стекла в смеси — первый и основной прием улучшения выбиваемости.

Вторым направлением улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей является применение добавок-разупрочнителей. В процессе прогрева формы при заливке металла происходит терморазупрочнение (деструкция) или выгорание добавки, приводящее к ослаблению структуры формы (стержня). В качестве добавок такого типа используют сахар- и крахмалсодержащие вещества и промышленные отходы, специальные синтетические добавки на основе переработки технических сахаров, а также комплексные добавки, включающие фенолформальдегидные смолы, растворы и эмульсии, содержащие полистирол, битум, латексы и т. д.

Третье направление улучшения выбивки жидкостекольных формовочных смесей включает принципиальное изменение состава и физико-химической природы жидкого стекла. Это возможно за счет перехода в область высокомодульных жидких стекол (полисиликатов) со значением силикатного модуля 4—40 и при использовании в качестве жидкого стекла силикатов органических оснований, прежде всего силикатов четвертичного аммония. (Сведения об этих двух группах веществ приведены в главе 2.) В случае применения полисиликатов значительно уменьшается щелочность и, как следствие, высокотемпературное спекание системы, а при использовании силикатов органических оснований спекания смеси не происходит, наблюдается полное разупрочнение смеси при заливке металла.

Работы в этом направлении пока еще не вышли на стадию промышленного применения.

5.4. Применение жидкого стекла для производства жаростойких бетонов

Жидкое стекло является наиболее распространенным и широко освоенным связующим для жаростойких бетонов. Жаростойкие бетоны [45, 46] предназначены для сооружения тепловых агрегатов в различных отраслях промышленности: нефтехимической, химической, машиностроительной, строительных материалов, металлургической, целлюлозно-бумажной и др. В соответствии с требованиями ГОСТ 20910—82 и ГОСТ 25192—82, предельно допустимая температура применения таких бетонов устанавливается от 300 до 1800 °С. Бетоны, предназначенные для эксплуатации при высоких температурах, делятся на жароупорные с огнеупорностью до 1580 °С и огнеупорные с огнеупорностью выше 1580 °С. Такие бетоны являются продуктами твердения бетонных смесей, состоящих из огнеупорного заполнителя, связующего и различных добавок — отвердителей, пластикаторов, регуляторов сроков схватывания и т. д. Твердение бетонов осуществляется самопроизвольно за счет химического взаимодействия связующего и отвердителя или при нагреве до температур в интервале 100—600 °С. Нормируются такие свойства бетона, как плотность (объемная масса) — в пределах от 300 до 1800 кг/м^3, по термической стойкости в водных и воздушных теплосменах, по морозостойкости, по водонепроницаемости и т. д. Принято различать тяжелые бетоны — с плотностью свыше 1500 кг/м^3 и легкие — с плотностью менее 1500 кг/м^3. При этом легкие бетоны с плотностью выше 1000 кг/м^3 применяют для несущих конструкций и теплоизоляционных покрытий, а с плотностью менее 1000 кг/м^3 — только в качестве теплоизоляции. Жаростойкие бетоны могут быть использованы вместо штучного огнеупора в виде блоков или монолитных конструкций. Процесс производства изделий из жаростойкого бетона аналогичен производству изделий из обычного бетона. Экономическая эффективность применения жаростойких бетонов обусловлена более низкой по сравнению с огнеупорными изделиями стоимостью и увеличением производительности труда при строительстве.

Для отверждения жидкого стекла в составе жаростойких бетонов применяют кремнефтористый натрий, а также вещества, содержащие двухкальциевый силикат — нефелиновый шлам (попутный продукт переработки щелочных алюмосиликатов на глинозем) [47], шлаки феррохрома, ферромарганца, некоторые виды сталерафинировочных шлаков, содержащих γ-форму Ca_2SiO_4. Взаимодействие отвердителей с жидким стеклом обеспечивает необходимую сырую (манипуляторную) прочность и требуемую конструкционную прочность, в формировании которой участвует также термоупрочнение за счет прогрева бетона. В дальнейшем, в ходе высокотемпературной эксплуатации, наблюдается характерное терморазупрочнение бетона, составляющее для бетонов на жидком стекле 30—60%. Это терморазупрочнение связано с де-

гидратацией продуктов твердения жидкого стекла. В определенной степени оно компенсируется процессами высокотемпературного спекания компонентов бетона с участием продуктов твердения жидкого стекла. Несмотря на низкую собственную огнеупорность ($\approx$800 °C) жидкостекольной связки, огнеупорные бетоны различного состава на ее основе могут характеризоваться высокой огнеупорностью (до 1600 °C). Высокотемпературные процессы, происходящие в силикатной связке при высоких температурах, зависят от вида примененного отвердителя и включают удаление адсорбционной воды (воды, связанной гелем кремнекислоты), дегидратацию гидросиликатов натрия и гидросиликатов кальция, а также образование натриево-кальциевых силикатов и, вероятно, низкоосновных силикатов кальция. При температуре свыше 1000 °C в системе появляется расплав, при охлаждении образующий стеклосвязку. Высокотемпературные процессы, происходящие в системе «жидкостекольная связка — огнеупорный наполнитель», значительно более сложные и изучены недостаточно. Огнеупорный наполнитель в тонкодисперсном состоянии вступает в заметное взаимодействие с продуктами твердения жидкого стекла при температуре свыше 600 °C. Продукты этого взаимодействия, как правило, не являются равновесными фазами в соответствующих системах (например, в системах $MgO—Na_2O—SiO_2$, $Al_2O_3—Na_2O—SiO_2$ и т. д.) и представляют собой в ряде случаев аморфные фазы переменного состава, различные полупродукты, конгломераты трудноидентифицируемых соединений и др.

Жидкое стекло применяется для изготовления основных трех видов бетона – кремнеземистых, алюмосиликатных и магнезиальных. В кремнеземистых бетонах заполнителями и тонкомолотыми компонентами являются кварцит и динас. В зависимости от конкретного состава бетона содержание жидкого стекла в бетонной смеси находится в пределах 6,5—18%. С увеличением плотности жидкого стекла от 1,2 до 1,4 г/см^3 сроки схватывания кварцитовых бетонов увеличиваются, возрастает также прочность бетона на сжатие. Примеры составов и свойств огнеупорных бетонов приведены в табл. 41. Бетоны соответствуют марке 200, кроме бетона с использованием керамзита (марки 150). Фазовый состав кремнеземистых бетонов при температурах службы характеризуется кристаллическим сростком полиморфных модификаций SiO_2 и жидкой фазой, содержание которой пропорционально количеству связующего [46]. При увеличении количества жидкого стекла с 4 до 15% огнеупорность бетона падает с 1700 до 1560 °C.

В алюмосиликатных бетонах используют шамотные, муллитокремнеземистые и муллитовые заполнители, обеспечивающие температуру эксплуатации таких бетонов до 1600 °C. В высокоглиноземистых бетонах применение жидкого стекла нецелесообразно. К магнезиальным бетонам на жидком стекле относится группа составов, включающая в качестве заполнителей периклаз, магнезиально-шпинелидные заполнители (периклазохромитовые, хро-

Таблица 41 **Состав и свойства жаростойких бетонов на жидком стекле**

Твердые компоненты бетона: Отвердитель	Твердые компоненты бетона: Тонкомолотая добавка	Твердые компоненты бетона: Заполнитель	Остаточная после нагревания до 800 °C (% от начальной)	Максимальная температура применения, °C	Огнеупорность, °C	Термостойкость (количество теплосмен 800 °C — вода)	Плотность, кг/м^3
Кремнефтористый натрий	Шамот	Шамот	70—90	1000	1550	12	2000
Кремнефтористый натрий	Динас, кварцит	Динас	70	1600	1690	0	2000
Нефелиновый шлам	Хромит	Хромит	90	1100	1700	10	2900
Нефелиновый шлам	Магнезит	Шамот	70	1300	1500	10	2000
Кремнефтористый натрий	Шамот	Керамзит	80	800	—	—	1200

митовые, периклазошпинелидные и др.), а также магнезиально-силикатные заполнители (периклазофорстеритовые, форстеритохромитовые, форстеритовые и др.).

Бетонные смеси, включающие жидкое стекло, огнеупорный наполнитель и добавки, применяют для изготовления, наряду с тяжелыми бетонами, также легких и ячеистых бетонов. В легких огнеупорных бетонах в качестве заполнителя используют керамзит. Пористая структура газобетона формируется за счет введения в состав тонкомолотой массы газообразователя с последующим автоклавным твердением бетона.

Анализируя особенности применения жидкого стекла для жаростойких и огнеупорных бетонов, можно отметить следующее. С позиций формирования огнеупорных свойств бетонов, и прежде всего огнеупорности, огневой усадки и др., содержание жидкого стекла в бетоне должно быть сведено к минимуму. Однако это может быть сделано лишь при высоком уровне вяжущих свойств жидкого стекла, обеспечивающем (при его небольшом содержании в составе бетона) требуемый уровень прочностных свойств. Повышение вяжущих свойств жидкого стекла возможно за счет его модифицирования, а также за счет правильного и обоснованного выбора твердеющей композиции: жидкое стекло — отвердитель — активный заполнитель. Последний прием в огнеупорной промышленности частично используется, когда жидкое стекло применяют в качестве компонента цементов — смесей тонкомолотых наполнителей, жидкого стекла и некоторых отвердителей, например силикатно-кальциевых. Тем не менее, исходя из представленных в гл. 2 данных, прием целенаправленного отверждения жидкого стекла в технологии жаростойких бетонов требует дальнейшего развития.

Таким образом, отверждение жидкого стекла, и особенно модифицирование, с позиций повышения его вяжущих свойств и снижения содержания в бетонах составляют определенный резерв для разработки новых перспективных жаростойких и огнеупорных бетонов. Вторая задача, возникающая при оценке перспектив применения жидкого стекла в технологии жаростойких и огнеупорных бетонов, — повышение температуры плавления собственно жидкостекольной связки и, как следствие, огнеупорности изделий на ее основе. Решение такой задачи возможно путем снижения щелочности жидкого стекла при применении как высокомодульных жидких стекол, полисиликатов, золей кремнезема (п. 2.5), так и силикатов органических оснований, образующих бесщелочную кремнеземистую связку при температуре выше 300 °С. Опыт применения этих водорастворимых силикатов в технологии жаростойких бетонов отсутствует, за исключением составов на основе золя кремнезема.

5.5. Жидкое стекло в электродно-флюсовом производстве

В электродно-флюсовом производстве жидкое стекло применяют в качестве связующего для изготовления керамических неплавленных флюсов и сварочных электродов.

Керамические флюсы — это смесь порошкообразных компонентов, сцементированная связующим веществом или упрочненная спеканием в виде крупки требуемой гранулометрии. Для производства флюсов с применением связующего используют жидкое стекло. В процессе производства таких флюсов (в отличие от плавленных) компоненты не плавятся, исходные компоненты сохраняются, что позволяет вводить в их состав кроме минеральных шлакообразующих веществ порошкообразные металлы, ферросплавы, углеродистые вещества, карбонаты и другие материалы. Эта особенность дает возможность обеспечить активное металлургическое воздействие на расплавленный в процессе сварки металл - осуществлять его раскисление, легирование, модифицирование и т. д. В качестве связки в шихтах керамических флюсов применяют натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,6—2,8, плотностью 1,38 –1,48 г/см^3. Технологическая схема приготовления флюсов на жидкостекольной связке включает: приготовление порошков из минералов; приготовление жидкого стекла; приготовление флюсовой массы; сушку и прокалку флюса.

Приготовление порошков происходит в следующей последовательности: дробление компонентов, промывка щебня на промывочной машине для удаления тонкодисперсных примесей, вторичное дробление в валковой дробилке до размера кусков 5—10 мм; подготовленная крупка подвергается сушке в сушильном барабане

(до остаточной влажности 1%), после чего поступает в бункера мельниц, откуда питателем подается в шаровые мельницы для тонкого измельчения. При размоле ферросплавов их разбавляют инертными материалами — полевым шпатом, плавиковым шпатом, гранитом для исключения возможности образования взрывоопасных смесей. Мельница работает в закрытом цикле с сепаратором. Отделение готового продукта происходит в циклоне и рукавном фильтре. Размолотый материал направляется в бункера тонкодисперсных материалов.

Приготовление жидкого стекла осуществляют во вращающемся автоклаве по типовой схеме: загрузка автоклава силикат-глыбой, подача воды и пара, разваривание глыбы, подача жидкого стекла в отстойник, где жидкое стекло выдерживается 7—10 сут для выделения механических примесей и нерастворимых остатков. После отстойника жидкое стекло подается в бак-смеситель дозирующей системы.

Для приготовления флюсовой массы по заданной рецептуре составляют сухую смесь компонентов в барабанном смесителе. Флюсовую массу готовят путем перемешивания сухой массы с жидким стеклом в бегунах, где материал гранулируется. Сырые гранулы конвейерным транспортом подают в печь на сушку (прокалку), после чего отделяют от тонких фракций, упаковывают и направляют на склад готовой продукции. Выделенные тонкие фракции добавляют в сухую шихту.

Сварочные электроды, изготовляемые с применением в качестве связующего жидкого стекла, предназначены для ручной дуговой сварки. Электрод представляет собой металлический стержень с нанесенным на его боковую поверхность специальным покрытием из различных порошкообразных материалов со связующим (жидким стеклом). Требуемый уровень технических свойств электродов определяется составом проволоки, химическим и фазовым составом электродной массы, а также составом и свойствами применяемого в качестве связующего жидкого стекла, гранулометрическим составом порошковых компонентов массы, присутствием примесных компонентов, тщательностью усреднения массы, соблюдением режимов твердения электродных масс. Порошковые компоненты электродных масс в зависимости от марки и класса электродов включают вещества различной химической природы, такие как мрамор, плавиковый шпат, ферросплавы (ферромарганец, ферротитан, ферросилиций, феррованадий и др.), соду, поташ, полевые шпаты, магнезит, порошкообразные металлы, органические вещества и т. д.

Кроме обеспечения вяжущих свойств, жидкое стекло участвует в формировании химического состава шлака в процессе сварки. Жидкие стекла являются также ионизатором — источником ионов K^+ и Na^+, требуемых для протекания процесса сварки. Натриевое жидкое стекло для производства сварочных электродов должно характеризоваться значением силикатного модуля 2,7—3,0.

При нанесении покрытия опрессовкой применяют жидкое стекло высокой плотности (≈1,5 г/см^3), при нанесении покрытия окунанием в составе массы используют жидкое стекло меньшей плотности (1,30—1,35 г/см^3), что обеспечивает требуемый уровень пластичности массы. Наряду с плотностью, важной характеристикой жидкого стекла для производства электродов является его модуль, а также вязкость жидкого стекла и содержание сухого остатка (т. е. концентрация раствора). Такие характеристики стекла, как плотность, концентрация, модуль и вязкость, связаны между собой определенными зависимостями (п. 2.3). В соответствии с требованиями технологии сварочных электродов определяющими свойствами жидкого стекла являются в первую очередь вяжущие свойства (способность образовывать с компонентами массы при ее твердении прочный камень). Наибольшее внимание уделяется значениям прочности на изгиб, требованиям к прочности на удар, а также поверхностной прочности (осыпаемости). Важной характеристикой вяжущих свойств жидкого стекла является величина его адгезии к материалу электрода (к металлической проволоке). Кроме вяжущих свойств для технологии электродов существенны также:

химическая активность жидкого стекла по отношению к компонентам массы, определяющая время живучести (сроки схватывания массы до ее опрессовки);

способность жидкого стекла при твердении масс образовывать относительно атмосферостойкий камень (в соответствии с требованиями к условиям хранения электродов);

способность к сравнительно низкому газовыделению (к выделению паров воды) в процессе сварки;

обеспечение жидким стеклом термических свойств затвердевших масс (сохранение прочности в процессе нагрева электрода при сварке);

соответствие жидкого стекла сравнительно высокому уровню санитарно-гигиенических требований как при изготовлении электродов, так и при сварке;

относительная недефицитность и дешевизна жидкого стекла.

Наиболее реакционными компонентами электродных масс по отношению к жидкому стеклу являются ферросплавы, взаимодействующие с жидким стеклом с газовыделением, значительным тепловыделением, что ухудшает технологические характеристики масс. Для предотвращения этой реакции поверхность частиц ферросплавов пассивируют путем их естественного или искусственного окисления (например, нагрев в окислительной среде, обработка окислителями в водном растворе).

Сушка и прокалка обеспечивают отвердевание жидкого стекла и его переход в водостойкое состояние, при этом удаляется свободная (несвязанная) вода, вода, адсорбированная гелем кремнезема и гидросиликатами, а также частично вода кристаллогидратов.

Температура прокалки стержней не должна превышать температуру диссоциации некоторых компонентов массы, прежде всего органических. При таком условии большая часть кристаллогидратной воды в обмазочной массе сохраняется. В ряде случаев температура прокалки электрода ограничена высокими деформациями массы, связанными с различием коэффициентов термического расширения ее компонентов и электродной проволоки. Как правило, температура сушки (прокалки) находится в пределах 250—500 °С.

Технологическая схема производства сварочных электродов включает следующие основные технологические переделы: подготовка электродной проволоки; приготовление электродных масс и нанесение их на электрод; сушка, прокалка электродов; упаковка и отгрузка.

5.6. Жидкое стекло в производстве кислотостойких материалов

Несмотря на разработку новых видов коррозийностойких материалов — специальных видов сталей, полимерных композиционных материалов, полимерных замазок, стеклопластиков и т. д., материалы на жидком стекле не потеряли своего значения [48—50]. Это связано с тем, что новые эффективные полимерные материалы дороги, дефицитны, требуют больших трудозатрат, в ряде случаев не имеют необходимой сырьевой базы, обладают повышенной токсичностью. Кислотоупорные материалы на жидком стекле лишены этих недостатков.

Основными видами кислотоустойчивых материалов являются кислотоупорные цементы, замазки, бетоны. Кислотостойкие (химически стойкие) бетоны подразделяются на две основные группы — полимербетоны, изготовленные на основе органических синтетических смол (фурановые, полиэфирные, карбамидные и др.), и полимерсиликатные бетоны на основе натриевого или калиевого жидкого стекла.

Полимерсиликатные бетоны готовят из крупного заполнителя (гранитный щебень), мелкого заполнителя (кварцевый песок), тонкомолотого наполнителя, инициатора твердения (кремнефтористый натрий) и специальных добавок пластификаторов, уплотнителей, гидрофобизаторов и т. д. В соответствии с ГОСТ 25246—82 рекомендуются два состава полимерсиликатных бетонов, приведенных в табл. 42.

Коэффициент химической стойкости кислотоупорных бетонов определяют по изменению прочности образцов после испытаний в агрессивной среде по формуле $K_{х.с} = R_г/R_о$, где $R_о$ — прочность до погружения образцов в агрессивную среду; $R_г$ — прочность после выдержки в агрессивной среде.

ГОСТ 25246-82

Таблица 42. Расход составляющих для полимерсиликатных бетонов

Составляющие	Состав 1		Состав 2	
	масс. %	кг на 1 м³	масс. %	кг на 1 м³
Гранитный щебень 20—40 мм	36—38	792—836	48—50	1152—1200
Песок кварцевый 0,15—5 мм	27—29	594—638	22—24	528—575
Наполнитель <0,15 мм	17,5—18,5	385—407	14,5—15,5	348—372
Жидкое стекло натриевое плотностью 1,40—1,42 г/см³	13,5—14,5	297—319	10,5—11,5	252—276
Кремнефтористый натрий	2,4	53,0	1,6	38,0
Фуриловый спирт	0,5	11,0	0,35	8,4
Катапин	—	—	0,03	0,7
Сульфанол	—	—	0,02	0,5
ГКЖ-10	0,1	0,2	—	—

Химически стойкие бетоны на жидком стекле (плотные полимерсиликатные бетоны), предназначенные для работы в условиях воздействия разбавленных и концентрированных минеральных кислот (азотной, серной, соляной, фосфорной), органических кислот (молочной, лимонной) характеризуются коэффициентом химической стойкости $K_{х.с.}>0,7$; в водном растворе аммиака (10—25%) такие бетоны имеют $K_{х.с.}>0,5$. В насыщенных растворах хлоридов металлов — $K_{х.с.}>0,7$. В органических растворителях (ацетон, бензол, толуол) и нефтепродуктах полимерсиликатные бетоны характеризуются высокой химической стойкостью ($K_{х.с.}>0,8$). Низкую химическую стойкость такие бетоны проявляют в водных растворах едких щелочей.

Наиболее распространен цемент кислотоупорный кварцевый кремнефтористый, представляющий собой смесь тонкомолотого кварцевого песка и кремнефтористого натрия (гексафторсиликата натрия). Смесь затворяется калиевым или натриевым жидким стеклом, после чего при твердении на воздухе образует кислотостойкий камень. Содержание кремнефторида натрия в таком цементе составляет 4% (цемент типа I для кислотоупорных замазок) или 8% (цемент типа II для кислотоупорных растворов и бетонов). К цементу предъявляются следующие технические требования.

Кислотостойкость порошка не должна превышать 7 масс. % по потере массы при кипячении его в кислоте. Прочность при растяжении образцов 28-суточного воздушного твердения после кипячения их в течение 1 ч в 40%-ном растворе серной кислоты должна быть не менее 2,0 МПа, а снижение прочности после кипячения по сравнению с прочностью образцов, не подвергавшихся кипячению в кислоте, не должно превышать 10%. Сроки схватывания цемента в тесте нормальной густоты должны соответствовать: начало — не ранее 40 мин (тип I) и 20 мин (тип II), а конец схватывания — не позднее 8 ч для обоих типов цемента. Кроме этих показателей, нормируется содержание SiO_2 в кварцевом песке (>95% SiO_2), пористость цементного камня по керосинопоглощению, тонкость помола цементного порошка.

Твердение кислотоупорного цемента происходит за счет взаимодействия кремнефторида натрия и высококонцентрированного раствора жидкого стекла. По данным [51], реакция между Na_2SiF_6 и жидким стеклом протекает в два последовательных этапа, первый из которых соответствует нейтрализации щелочи в растворе до начала гелеобразования, второй — нейтрализации щелочи в формирующемся гидрогеле.

Кислотоупорный кварцевый кремнефтористый цемент применяют в качестве связующего для укладки штучных химически стойких материалов (кирпича, плитки) при защите корпусов химической аппаратуры, а также для изготовления кислотоупорных растворов и бетонов. Цементный камень из кислотоупорного цемента стоек к действию большинства минеральных и органических кислот. Исключение составляют фтористоводородная (HF) и кремнефтористоводородная (H_2SiF_6) кислоты, в которых растворяется кремнезем. Такой цемент недостаточно стоек к действию кипящей воды, водяного пара и щелочей.

Для изготовления кислотостойких замазок применяют также тонкомолотую андезитовую муку в смеси с кремнефтористым натрием (андезитовая замазка). Смесь затворяют жидким стеклом (модуль 2,8, плотность 1,4 г/см³) при следующем соотношении компонентов, масс. ч.: андезитовая мука — 95, Na_2SiF_6 — 5, жидкое стекло натриевое — 35.

Одним из основных потребителей кислотоупорных цементов, замазок и бетонов на жидком стекле является целлюлозно-бумажная промышленность (производство целлюлозы сульфитным способом), где материалы такого типа применяют для защиты варочных котлов, отстойников и др. Технологическая аппаратура изготовляется в этом случае из стали или бетона, а коррозионная защита выполняется в виде кислотоупорной керамической плитки или кирпича, уложенных на жидкостекольной замазке. Используется также монолитная футеровка из кислотоупорного бетона на жидком стекле. Основными характеристиками защитного кислотостойкого материала являются коррозионная стойкость, непроницаемость, нетоксичность, дешевизна.

Наибольшее применение находят полимерсиликатные композиционные материалы, представляющие собой водорастворимые силикаты с активными добавками, в основном фуранового ряда, работающие в условиях кислых и нейтральных сред и под воздействием повышенных температур. Материалы являются дешевыми и простыми в изготовлении, нетоксичными, негорючими. Стоимость полимерсиликатных материалов соизмерима со стоимостью цементных бетонов и в несколько раз ниже стоимости полимербетонов. Полимерсиликатные материалы в виде бетонов, растворов, замазок применяют для изготовления конструкций различного назначения, монолитной и штучной футеровки. Перспективны композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего с добавками фурфурилового спирта.

Традиционные кислотостойкие материалы получают на основе натриевого жидкого стекла модуля 2,6—3,1 и плотностью 1,38—1,42 г/см^3 при его отверждении кремнефторидом (фторсиликатом) натрия. Оптимальная концентрация фторсиликата для получения водостойких материалов составляет 15—20% от массы жидкого стекла. Избыток фторсиликата увеличивает пористость, снижает прочность и повышает проницаемость материалов. Содержание фторсиликата рассчитывается [22] исходя из щелочности системы по стехиометрии уравнения реакции:

$$Na_2SiF_6+4NaOH \rightarrow SiO_2+2H_2O+6NaF.$$

Рекомендуемая концентрация Na_2SiF_6 превышает концентрацию, необходимую для отверждения жидкого стекла, составляющую обычно 3—5%.

Совершенствование свойств жидкостекольных связующих для кислотостойких материалов связано в большой степени с применением в составе связующего различных активных добавок как неорганической, так и органической природы. Введение таких добавок интенсифицирует гелеобразование в системе, связывает щелочь, воду, обеспечивает образование нерастворимых в кислоте соединений, кольматацию пор, увеличивает адгезию связки и наполнителя. Такими добавками, например, могут быть нефелиновый шлам, доменные и феррованадиевые шлаки, алунит, перлит, добавки, содержащие активный кремнезем, фосфаты и т. д. Улучшение технических свойств кислотостойких материалов за счет введения в их состав активных неорганических добавок типа перечисленных выше в ряде случаев наблюдается, однако значительно бóльшую перспективу представляет применение органических добавок, особенно для повышений непроницаемости. По данным Айлера [2], взаимодействие функциональных группировок органических веществ и силанольных групп кремнезема происходит за счет образования водородных связей. Определенные успехи достигаются за счет введения в раствор щелочного силиката фурфурилового спирта, что позволяет повысить непроницаемость полимерсиликатных материалов [5]. Аналогичный эффект достигнут при введении в состав жидкостекольного связующего водной эмульсии кремнеорганической жидкости ГКЖ-94. Дальнейшее совершенствование этого направления улучшения свойств жидкостекольного связующего явилось основой для разработки серии эффективных полимерсиликатных материалов, содержащих в качестве органической добавки, наряду с фурфуриловым спиртом, фенольно-резольную водорастворимую смолу, ди-, олиго- и полиизоционатов, олигоэфиров и т. д. Действие добавок таких групп является полифункциональным и обеспечивает отверждение и модификацию щелочных силикатов.

В качестве перспективной модифицирующей добавки для создания кислотоупорных композиционных материалов на жидком стекле предложены технические лигносульфонаты [52]. Показано, что лигносульфонаты определенного вида оказывают существенное воздействие на процессы твердения и свойства жидкостекольных композиций. Так, аммониевые лигносульфонаты улучшают прочностные показатели материала. Введение в состав жидкого стекла натриевых лигносульфонатов с повышенными молекулярными массами является предпосылкой для получения тонкопористой структуры микрогеля, высокой водонепроницаемости и прочности материала. Введение 3% лигносульфонатов и 15% кремнефторида натрия обеспечивает наилучшее структурообразование и достижение высоких эксплуатационных показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christophlienk P.* Glastechn. Ber., 1985, 85, N 11, S. 308—314.
2. *Айлер Р.* Химия кремнезема. В 2 т. М.: Мир, 1982. 1127 с.
3. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. Вып. 1. Л.: Наука, 1969. 822 с.
4. *Williamson G., Glasser F. P.* Phys. Chem. Glasses, 1966, 7, N 4, 127.
5. *Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 520 с.
6. *Дуброво С. К.* Стеклообразные силикаты лития. М.— Л.: Наука, 1964. 75 с.
7. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. Вып. 3. Л.: Наука, 1972, 447 с.
8. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н. М. Павлушкина. М.: Стройиздат, 1983.
9. *Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. В 4 т. Л.: Наука, 1973—1975. Т. 1. 1973. 444 с.
10. *Евстропьев К. С., Торопов Н. А.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Промстройиздат, 1950.
11. *Weldes H. H., Lange K. R.* Ind. Eng. Chem. 1969. V. 61, N 4.
12. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974, 350 с.
13. *Vail J. G.* Soluble Silicates. New York. 1952. V. 1, 2.
14. *Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.* Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972. 165 с.
15. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Иностр. лит., 1962. 1050 с.
16. Справочник по растворимости. Т. 3, кн. II. Л.: Наука, 1969, 1170 с.
17. *Мелконян Г. С.* Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «Каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван: Айастан, 1977. 235 с.
18. *Ильин В. Г. и др.* // ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 1102.
19. *Дмитревский Г. Е. и др.* // ЖПХ. 1971. 44. С. 2451.
20. *Штыренков Е. В. и др.* // Хим. нефт. машиностр. 1975. № 3. С. 40.
21. *Merril R. C., Spencer R. W.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1951, 55, 187; Ind. Eng. Chem. 1951, 43. P. 1129.
22. *Гордон Д.* Органическая химия растворов электролнтов. М.: Мир, 1979.
23. *Hoebbel D.* // Z. anorg. allg. Chem. 1980. 465. P. 15—33; 1984. 509. P. 85—97.
24. *Lentz C. W.* // Inorg. Chem. 1964. 3. 574.
25. *Dent Glasser L. S., Lachowski E. E.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. 3. P. 399—402.
26. *Егорова Е. Н.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.: Изд-во АН СССР, 1959, 149 с.
27. *Фишман И. Р.* Современные способы производства жидкого стекла // Технология, экономика, организация производства и управления. Сер. 8. Вып. 37. М.: 1989, с. 40.
28. *Григорьев П. Н., Матвеев М. А.* Растворимое стекло. М.: Промстройиздат. М., 1956. 444 с.
29. *Орлов В. А.* Исследование и перспективы развития антикоррозионных цинксиликатных покрытий. Киев, 1979, 24 с.
30. *Сычев М. М., Корнеев В. И.* Синтез и свойства специальных цементов // Труды ЛТИ им. Ленсовета. 1971. Вып. 6. С. 51—56.
31. *Кукуй Д. М., Милов А. М., Дмитрович А. М.* // Литейное производство. 1980. № 8. С. 10—13.
32. *Корнеев В. И., Яковлева Л. А.* ЖПХ. 1982. № 7. С. 1543—1547.
33. *Friedemann W.* // Glasstechn. Ber. 1985. 58, N 11. S. 315—319.
34. *Агафонов Г. И., Корнеев В. И.* // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. 1988. № 1.
35. *Агафонов Г. И., Одляницкая В. С., Ицко Э. Ф. и др.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 4. С. 44—48.
36. *Климанова Е. А., Барщевский Ю. А., Жилкин И. Я.* Силикатные краски. М.: Стройиздат, 1968. 85 с.
37. *Данилов В. В., Корнеев В. И., Морозова Е. В. и др.* // ЖПХ, т. 60, № 2, 1987. С. 331—334.
38. Лакокрасочные материалы без растворителей и покрытия на их основе / Агафонов Г. И., Ицко Э. Ф. и др. Л., 1985. С. 49—51.
39. *Борсук П. А., Лясс А. М.* Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
40. *Жуковский С. С.* // Литейное производство, 1985. № 5. С. 5—7.
41. *Жуковский С. С., Лясс А. М.* Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. М.: Машиностроение, 1978. 24 с.
42. *Rönsch E.* // Gieβereitechnik. 1981. 27. N 11. S. 348—351.
43. *Корнеев В. И., Юргинсон Е. Н., Кузьмин Б. А.* Опыт разработки и применения связующих для легковыбиваемых формовочных смесей. Л.: ЛДНТП, 1986. 26 с.
44. *Кукуй Д. М., Шевчук В. В.* // Прогрессивные технологические процессы и роботизация в литейном производстве. Мннск, 1984. С. 16—17.
45. Жаростойкие бетоны / Под ред. К. Д. Некрасова. М.: Стройиздат, 1974, 176 с.
46. Огнеупорные бетоны: Справочник / С. Р. Замятин А. К. Пургин, Л. Б. Хорошавин н др. М.: Металлургия, 1982. 190 с.
47. *Шморгуненко Н. С., Корнеев В. И.* Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1982. 128 с.
48. *Нянюшкин Ю. И., Левшин А. М., Эпштейн В. С.* Антикоррозионная защита в химической промышленности. (Обзор информ. / НИИТЭхим). 1976. 38 с.
49. *Нянюшкин Ю. И., Анацкий Ф. И.* Противокоррозионная защита (Обзор. информ. / НИИТЭхнм). 1983, 40 с.
50. *Отрепьев В. А., Шестеркина Н. Ф.* // Бетон и железобетон. 1984. № 8. С. 14—16.
51. *Зарубин Д. П., Зякин А. М., Нянюшкин Ю. И.* // Противокоррозионная защита в химической промышленности. М.: НИИТЭхим, 1981. С. 125—131.
52. *Димаков И. В., Рагозина С. В. и др.* Целлюлоза, бумага и картон // Экснф. ВНИПИЭИлеспром. М., 1984. С. 31—33.
53. *Тоуб М.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. 275 с.
54. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte Solution. London, 1970.
55. *Dent Glasser L. S., Lee C. K.* //J. Appl. Chem. Biotechnik. 1971. 21. P. 127—133.
56. *Плющев В. Е., Степин Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия, цезия. М.: Химия, 1970. 107 с.
57. *Тотурбиев Б. Д.* Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М.: Стройиздат, 1988. С. 205.
58. *Лейченко И. Я., Меркин А. П. и др.* // Строительные материалы. 1976. № 9. С. 23—25.
59. *Петраков Б. Н., Лопаткин А. В.* // Цемент, 1993. № 9. С. 38—39.
60. *Sautschi P. H., Schindler P. W.* J. Chem. Soc. 1974. 181.
61. Добавки в бетон: Справ. пособие. М.: Стройиздат, 1988, 570 с.
62. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.
63. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 400 с.
64. *Лугинина И. Г., Путренко М. А.* // Цемент, 1987. № 1, С. 16—17.
65. *Кривенко П. В., Блажис А. Р., Ростовская Г. С.* // Цемент, 1993. № 1, С. 27—29.
66. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник. М.: Машиностроенне, 1993. 430 с.
67. *Шульце В., Тишер В., Эттель В.-П.* Растворы и бетоны на нецементных вяжущих. М.: Стройиздат, 1990. 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ